

Faserschutz und Flammschutz von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen

Fiber protection and flame retardancy of carbon fiber reinforced epoxy resins



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des Grades

Doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

Dissertation

von M.Sc. Lara Greiner (geb. Schmidt)

Erstgutachter: Prof. Dr. Matthias Rehahn
Zweitgutachter: Prof. Dr. Markus Biesalski

Darmstadt 2020

Tag der Einreichung:

5. Dezember 2019

Tag der mündlichen Prüfung:

3. Februar 2020

Greiner, Lara: Faserschutz und Flammenschutz von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt,

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUpriints: 2020

URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-96398

URL: <https://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/id/eprint/9639>

Tag der mündlichen Prüfung: 03.02.2020

Veröffentlicht unter CC-BY-NC-ND 4.0 International

<https://creativecommons.org/licenses/>

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Matthias Rehahn und Herrn Prof. Dr. Manfred Döring in der Abteilung Polymersynthese des Fraunhofer-Instituts für Betriebsfestigkeit und Systemzuverlässigkeit LBF seit Oktober 2015 durchgeführt.

Danksagung

Ich danke zunächst Herrn Prof. Matthias Rehahn für die TU-interne Betreuung und Abnahme meiner Doktorarbeit. Jedes Gespräch hat neue, sehr gute Impulse für die Forschungsarbeit geliefert.

Außerdem danke ich Herrn Prof. Manfred Döring, der meine Arbeit am Fraunhofer LBF betreut hat, an dem ich drei Jahre lang als Doktorandin angestellt war. Vielen Dank für das Vertrauen, die netten Unterhaltungen und Gedankenstützen bei der Durchführung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Sebastian Eibl, der mich am WIWeB sehr herzlich begrüßt, das Thema initiiert und mich daran erinnert hat, dass katholische „Landjugend“ und Heavy Metal Festivals sehr gut miteinander vereinbar sind, genau wie Glauben und Naturwissenschaft.

Herrn Dr. Michael Ciesielski möchte ich für die zahlreichen Beispiele für Vorträge, Lieferscheine und Erfindungsmeldungen danken, die er mir zur Verfügung gestellt hat, sowie die sehr erhellenden Bürogespräche, sei es beim Auswerten eines NMR-Spektrums, Planung einer Synthese oder die Diskussion über Abläufe am Institut sowie Schriftzügen auf meinen T-Shirts.

Meinen Kollegen und Mitharzern Jens Reuter und Christian Schmidt danke ich für die Hilfestellungen, die sie zu geben nie müde waren. Den weiteren Kollegen am LBF danke ich für die angenehme Arbeitsatmosphäre und das Spenden von Licht an dunkleren Tagen. Meinen Praktikanten Sissy Thalmann, Daniel Markert, David Seelinger, Philipp Kukla und Erik Westphal danke ich für die sehr gute Arbeit und ich hoffe, sie haben bei mir ein bisschen was gelernt. Außerdem danke ich Patrick Siegmayer, meinem Retter in der Not, nachdem mein Notebook gestohlen worden ist.

Am WIWeB sind mir besonders Tanja Vetter und Artur Blivernitz in Erinnerung geblieben, ohne die meine Zeit in Erding sehr einsam geworden wäre. Vor allem für das nächtliche Abholen vor den Toren des Fliegerhorsts, das nette Foto und den Gin sei hier ein großer Dank ausgesprochen. Florian Döllel war stets die gute Seele des Faserverbund-Gebäudes und hat mir die Arbeit dort meist um einiges leichter gemacht: Vielen Dank! Vielen Dank auch an Richard Welker, der am WIWeB für mich die EDX-Messungen durchgeführt hat und Elmar Lauterborn für die Ultraschallmessungen und informativen Unterhaltungen.

Meinem Mann Robert Greiner danke ich für das Da-Sein und die persönliche Unterstützung, die er täglich abends geleistet hat. Die Salate haben (fast) immer gut geschmeckt. Nur manchmal hätte er mich auch einfach noch ein paar zusätzliche Stunden arbeiten lassen können ohne genervt das Gesicht zu verziehen.

Meiner Familie und insbesondere meinem Vater Peter Spahn danke ich für die Unterstützung. Mein Vater, der diesen Weg vor mir gegangen ist, konnte zwar nicht verstehen, warum ich unbedingt Chemie studieren muss und dann auch noch an der TU Darmstadt und dann zusätzlich noch meine Abschlussarbeiten am ehemaligen DKI machen muss, hat mich aber mit allem, was er hatte, immer unterstützt und interessante Diskussionen mit mir geführt.

Publikationen, Erfindungsmeldungen und Vorträge

Paper

Greiner, L.; Kukla, P.; Eibl, S.; Döring, M. Phosphorus Containing Polyacrylamides as Flame Retardants für Epoxy-Based Composites in Aviation. *Polymers* **2019**, *11*, 284, doi: 10.3390/polym11020284.

In progress:

Greiner, L.; Kukla, P.; Eibl, S.; Döring, M. Novel polymeric flame retardants based on phosphorylated alicyclic acid. *Polymers* **2020**. (invited for article submission, in preparation 2019)

Review

Sag, J.; Goedderz, D.; Kukla, P.; Greiner, L.; Schönberger, F., Döring, M. Phosphorus-Containing Flame Retardants from Biobased Chemicals and Their Application in Polyesters and Epoxy Resins. *Molecules* **2019**, *24*(20), 3746, doi: 10.3390/molecules24203746. (all authors contributed equally to this work)

Buchkapitel

Döring, M.; Eibl, S.; Greiner, L.; Lengsfeld, H. Flame retardant epoxy resin formulations for fiber-reinforced composites. In *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*, 1st ed.; Hu, Y., Wang, X., Eds.; CRC Press; Kapitel 15, **2019**.

Döring, M.; Greiner, L.; Goedderz, D. Flame Retardants and Flame Retarded Plastics. In *4th Plastics Flammability Handbook*, Troitzsch, J. Eds., accepted.

Vorträge

Schmidt, L., Eibl, S., Döring, M. Prevention of the formation of respirable fibers in carbon fiber-reinforced epoxy resins during combustion. FRPM **2017**, Manchester, UK.

Greiner, L., Eibl, S., Döring, M. Prevention of the formation of respirable fibers in carbon fiber-reinforced epoxy resins during combustion, BCC Meeting: Flame **2018**, Stamford, US.

Greiner, L.; Eibl, S.; Döring, M. Tailor-made phosphorus containing flame retardants for carbon fiber reinforced epoxy resin composites preventing the formation of respirable fiber fragments. FRPM **2019**, Turku, Finnland.

Inhaltsverzeichnis

1.....Einleitung	1
2.....Epoxidharzformulierungen für Faserverbundwerkstoffe	3
2.1. Epoxidharze	3
2.2. Faserverstärkung der Epoxidharze	5
2.3. Charakterisierung	9
2.3.1. Analyse des Härtungsprozesses	10
2.3.2. Glasübergangstemperatur	10
2.3.3. Interlaminare Scherfestigkeit im Faserverbund	12
3.....Brandverhalten von Epoxidharzen und deren Verbundmaterialien	13
3.1. Brandverhalten von Polymeren	13
3.2. Wirkungsweisen von Flammenschutzmitteln	14
3.3. Ausgewählte Methoden zur Beurteilung des Brandverhaltens	15
3.3.1. UL94-Vertikalflammentest	15
3.3.2. <i>Cone</i> -Kalorimetrie	17
3.3.3. Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie	19
3.4. Flammschutz von Epoxidharzen	20
3.4.1. Basisparameter für den Flammschutz von Epoxidharzen	20
3.4.2. Einfluss der Matrixstruktur	20
3.4.3. Wirkung von Flammenschutzmitteln in Epoxidharzen	21
3.5. Abhängigkeit des Brandverhaltens von der Faserverstärkung	27
4.....Abbau von Kohlenstofffasern beim Brand	32
4.1. Entstehung lungengängiger Faserbruchstücke	32
4.2. Prinzipien für den Schutz der Fasern	33
4.2.1. Zinkborat, Aluminiumhydroxid und Magnesiumdihydroxid	33
4.2.2. Faserdetektion mittels REM und EDX	34
5.....Motivation und Zielsetzung	35
6.....Halogenfreier Flammschutz von unverstärkten und faserverstärkten Epoxidharzen	36
6.1. Vergleich von Phosphorverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung	36

6.2.	Silizium- und phosphorhaltige Flammschutzmittel	45
6.2.1.	Auswahl unterschiedlicher siliziumhaltiger Verbindungen	45
6.2.2.	Synthetisierte Flammschutzmittel	51
6.2.3.	Untersuchungen in RTM6 und darauf basierenden CFK	54
6.2.4.	Zusammenfassung der Ergebnisse der Phosphor-Silizium-Untersuchungen	64
6.3.	Phosphorhaltige Polyacrylamide als Flammschutzmittel	65
6.4.	Flammschutzmittel mit unterschiedlichen Phosphorspezies in einem Molekül	78
6.5.	Flammschutzmittel auf Basis phosphorylierter Salicylsäure als nachwachsendem Rohstoff	82
7.....	Schutz durch Faserbeschichtung	86
8.....	Faserschutz durch Matrixmodifikation	89
8.1.	Keramifizierende Additive	89
8.2.	Flammschutzmittel	93
8.3.	Mechanismus des Faserschutzes	98
8.3.1.	Variation der Bestrahlungszeit bei der <i>Cone</i> -Kalorimetrie	98
8.3.2.	EDX-Analysen der Faseroberflächen nach der Bestrahlung	103
8.3.3.	Temperaturmessungen während der Verbrennung	107
8.4.	Beurteilung ausgewählter Flammschutzmittel in CFK-Bauteilen	108
8.4.1.	Rheologische Betrachtungen	108
8.4.2.	Interlaminare Scherfestigkeit	111
8.4.3.	<i>Hot-Wet</i> -Eigenschaften	112
9.....	Zusammenfassung und Ausblick	113
10. ..	Experimenteller Teil	116
10.1.	Geräte und analytische Methoden	116
10.2.	Reagenzien und Lösungsmittel	119
10.3.	Synthesen	120
10.3.1.	Siliziumhaltige Verbindungen	120
10.3.2.	Acrylamidbasierte Verbindungen	125
10.3.3.	Phosphorspezies mit unterschiedlicher chemischer Umgebung	131
10.3.4.	Flammschutzmittel auf Basis phosphorylierter Salicylsäure	134
10.3.5.	Funktionalisierte Silikapartikel	137

10.4.	Reinharzformulierungen	138
10.5.	Herstellung der Faserverbundproben	139
	Abbildungsverzeichnis	142
	Tabellenverzeichnis	147
	Abkürzungsverzeichnis	150
	Literatur	153

1. Einleitung

Faserverstärkte Epoxidharze sind als Leichtbaumaterialien mit optimierten mechanischen Eigenschaften im Transportwesen weit verbreitet. Durch das Einbringen einer Faserverstärkung werden die im Fahrzeug-, Flugzeug- oder Schiffsbau benötigten Steifigkeiten und Festigkeiten realisiert. Vor allem Kohlenstofffasern besitzen herausragende mechanische Eigenschaften bei vergleichsweise niedrigem Gewicht. Für viele anspruchsvolle Anwendungen ist neben sehr guten mechanoelastischen Eigenschaften ein angepasster Flammenschutz nötig. Während das Epoxidharz als Matrix einen Basiswert für die Brandeigenschaften des Verbundmaterials liefert, hängt die Effizienz eingearbeiteter Flammenschutzmittel von der Matrix, der Faserverstärkung und dem Fasertyp ab.¹⁻¹⁷ Während viele unverstärkte Matrixharze effizient mit Flammenschutzmitteln, die in der kondensierten Phase wirken, flammgeschützt werden können, wird bei faserverstärkten Epoxidharzen aufgrund des veränderten Volumen-Oberfläche-Verhältnisses Gasphasenaktivität des Flammenschutzmittels bevorzugt. Der Mechanismus des Flammenschutzmittels selbst kann zusätzlich durch die Faserverstärkung beeinflusst werden. In der Vergangenheit wurden hauptsächlich halogenierte Flammenschutzmittel verwendet, die nun nach und nach durch weniger gesundheitsbedenkliche Verbindungen ersetzt werden. Aktuelle Forschung zum Thema Flammenschutz befasst sich vor allem mit Flammenschutzmitteln auf Phosphorbasis, die bevorzugt polymere Strukturen besitzen oder im Falle von Epoxidharzen in das entstehende Netzwerk einreagieren können. Diese Strukturen bieten den Vorteil, dass die Migration der Flammenschutzmittel herabgesetzt und somit ein Freisetzen in die Umwelt weniger wahrscheinlich wird. Außerdem werden dadurch die Materialeigenschaften wie mechanische Eigenschaften, thermische und mechanische Langzeiteigenschaften und die Glasübergangstemperatur weniger stark beeinflusst.

Neben den Gefahrenaspekten Hitze, Rauch und toxischen Gasen, die beim Verbrennen der Matrix entstehen, bilden Kohlenstofffasern bei Temperaturen oberhalb von 600 °C in Luft durch thermooxidativen Abbau lungengängige Faserbruchstücke.¹² Dies wurde unter anderem in einem Freiland-Brandversuch^{18,19} am wehrwissenschaftlichen Institut für Werk- und Betriebsstoffe (WIWeB) nachgewiesen (Abbildung 1.1), bei dem ca. 20 kg kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff (CFK) aus defekten Flugzeugbauteilen mit 40 Litern Kerosin abgebrannt wurden. Nach 15 Minuten Branddauer wurde mit Schaum abgelöscht. Eine Quantifizierung der Faserfreisetzung während des Brandes war aufgrund des gleichzeitig entstehenden Rußes nicht möglich. Es erfolgte ein qualitativer Nachweis der Fasern mit kritischen Dimensionen, die sich bevorzugt in Windrichtung und Richtung des thermischen Auftriebs ausbreiteten. Die personenbezogenen Messungen am Flugunfalluntersucher, der nach dem Abbrand mit dem geschädigten CFK-Material umgegangen ist, zeigten Faserkonzentrationen im Bereich von 90000 Fasern pro Kubikmeter. Vergleichbare Faserkonzentrationen wurden ebenfalls bei einem Absturz und vollständigem Ausbrand eines vorwiegend aus CFK gefertigten Luftfahrzeugs ermittelt. Dies zeigt, dass besondere Schutzmaßnahmen benötigt werden, die die Verbreitung der Faserfragmente

eindämmt und den persönlichen Schutz gewährleisten. Zu dem Flammenschutz der kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharze kommt somit noch ein benötigter Faserschutz hinzu.



Abbildung 1.1: Freiland-Brandversuch am WIWeB mit Nachweis der Entstehung potentiell lungengängiger Faserbruchstücke.
(Foto: Sebastian Eibl, WIWeB)

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem Flammenschutz von Hochleistungsepoxydharzen im Reinharz und im Faserverbund sowie mit dem Abbau der Kohlenstofffasern. Es soll ein System gefunden werden, mit dem sowohl der Flammschutz als auch der Faserschutz sichergestellt werden können.

Dazu wurden kommerzielle Flammenschutzmittel getestet, neue Flammenschutzmittel synthetisiert und die jeweiligen Brandeigenschaften untersucht. Gleichzeitig wurde der Einfluss auf den Faserdurchmesser bei hohen Temperaturen bestimmt, sowie eine mögliche Beschichtung der Fasern evaluiert. Außerdem wurde darauf geachtet, dass die Verarbeitbarkeit und die resultierenden mechanischen und thermischen Eigenschaften erhalten bleiben oder verbessert werden.

2. Epoxidharzformulierungen für Faserverbundwerkstoffe

Faserverbundwerkstoffe bestehen aus mindestens zwei Komponenten, verstärkenden Fasern und einer einbettenden Matrix, die sich in Form und/oder Material unterscheiden und im Verbund nicht voneinander lösbar sind. Die im folgenden Kapitel 2.1 beschriebenen Epoxidharze, die in dieser Arbeit betrachtet werden, werden als anspruchsvolle, an die Anwendungen anpassbare Matrices verwendet. Die Eigenschaften des Faserverbundwerkstoffs, auf den in Kapitel 2.2 eingegangen wird, können an die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden, indem Faser- und Matrixtyp, Faservolumengehalt und Faserarchitektur angepasst werden. Entscheidend für die Eigenschaften des Verbunds und die Möglichkeiten der Matrixmodifikation sind auch die beschriebenen Verarbeitungsprozesse. Zur Charakterisierung der Eigenschaften werden die in Kapitel 2.3 beschriebenen Methoden verwendet.

2.1. Epoxidharze

Epoxidharze sind monomere oder oligomere Verbindungen, die mindestens zwei Epoxidgruppen pro Molekül enthalten und durch Homopolymerisation mit einem geeigneten Initiator oder einer Polyaddition mit einem Härter zu einem engmaschigen vernetzten Duroplast umgesetzt werden.²⁰ Typische Anwendungsfelder von Epoxidharzen sind Leichtbau, Elektrotechnik/Elektronik oder Oberflächen- und Korrosionsschutz (Beschichtungen). Materialien, die auf Epoxidharzen basieren, besitzen hervorragende mechanische, adhäsive und elektrische Eigenschaften, weshalb die Bedeutung für die Leichtbauindustrie stetig zunimmt. Im Hinblick auf Faserverbundwerkstoffe zeigen Epoxidharze bei entsprechender Oberflächenbehandlung der Fasern gute Benetzungseigenschaften und eine gute Haftung zur Faser. Nachteile, wie Sprödigkeit und inhärente Brennbarkeit, sind Gegenstand der aktuellen Forschung und Entwicklung. Die Materialeigenschaften der Epoxidharzmatrix sind variabel und werden von der Auswahl der Epoxidharzbasis, der Art des Härters, der Zugabe von Additiven / Modifikatoren und der Aushärtungsparameter bestimmt.^{20,21} Höhere Aushärtungstemperaturen führen zu einer engmaschigen Vernetzung und einer gesteigerten Temperaturbeständigkeit, aber gleichzeitig auch zu einer höheren Sprödigkeit des Werkstoffs. Zur Steigerung der Zähigkeit werden Schlagzähmodifikatoren wie Thermoplaste oder Kautschuke dem Harz beigemischt, die dann wiederum andere Materialeigenschaften, wie Glasübergangstemperatur oder Elastizitätsmodul beeinflussen können. Durch die hohen Anteile an Kohlenstoff und Wasserstoff besitzen die Materialien meist keine inhärente Flammwidrigkeit und additive oder reaktive Flammschutzmittel müssen nach Bedarf zugegeben werden.

Zur Herstellung von Verbundwerkstoffen kommen verschiedene Systeme zum Einsatz. Für Standardanwendungen wird meist der Diglycidylether des Bisphenol A (DGEBA) als Harz verwendet, während für Hochleistungsanwendungen, beispielsweise im Flugzeugbau, Tetraglycidylmethyldianilin (TGMDA) Anwendung findet. Außerdem werden multifunktionelle

epoxidierte Novolake verwendet. Die Strukturen sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Als Härter werden unter anderem mehrfunktionelle Amine, Anhydride oder auch Novolake verwendet.²¹ Durch die Wahl eines geeigneten Härters und Zugabe von Beschleunigern kann die Reaktionsgeschwindigkeit bei verschiedenen Temperaturen sowie der Viskositätsverlauf des Harz-Härter-Systems eingestellt werden. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Vernetzungsreaktion exotherm verläuft und keine Temperaturspitzen entstehen dürfen, die das Material schädigen.

Das in der Luftfahrt angewandte Hochleistungsharzsystem RTM6 der Firma Hexcel¹²² besteht aus TGMDA und einer Mischung aus verschiedenen aromatischen Diaminen, die in Abbildung 2.2 dargestellt sind.²³ Es ist ein einkomponentiges Harz, bei dem Harz und Härter bereits vermischt vorliegen. Aromatische Amine sind reaktionsträger als cycloaliphatische oder aliphatische Amine und reagieren daher erst bei höheren Temperaturen. Durch die geringere Beweglichkeit der Ketten um die Aromaten herum besitzt der ausgehärtete Duroplast eine höhere Glasübergangstemperatur, die auch von der Aushärtetemperatur, bei der das Netzwerk gebildet wird, und dem Vernetzungsgrad abhängt.²¹

Die Aushärtung von Epoxidharzen mit mehrfunktionellen Aminen verläuft nach dem Mechanismus einer Polyaddition, wodurch keine niedermolekularen Produkte frei werden und das reaktive Harzvolumen nahezu konstant bleibt. Eine Aminogruppe wird dabei an eine Oxirangruppe unter Ringöffnung addiert und die entstehende sekundäre Aminogruppe reagiert auf gleiche Weise mit einer weiteren Epoxidgruppe. Daher werden Harz-Härter-Gemische zumeist so berechnet, dass eine NH-Funktion mit einer Oxirangruppe äquimolar reagiert, wie in Schema 2.1 dargestellt ist. Dafür ist der EEW-Wert (EEW: *epoxide equivalent weight*) von Bedeutung, der die Masse an Epoxidharz pro Mol Oxirangruppen angibt.

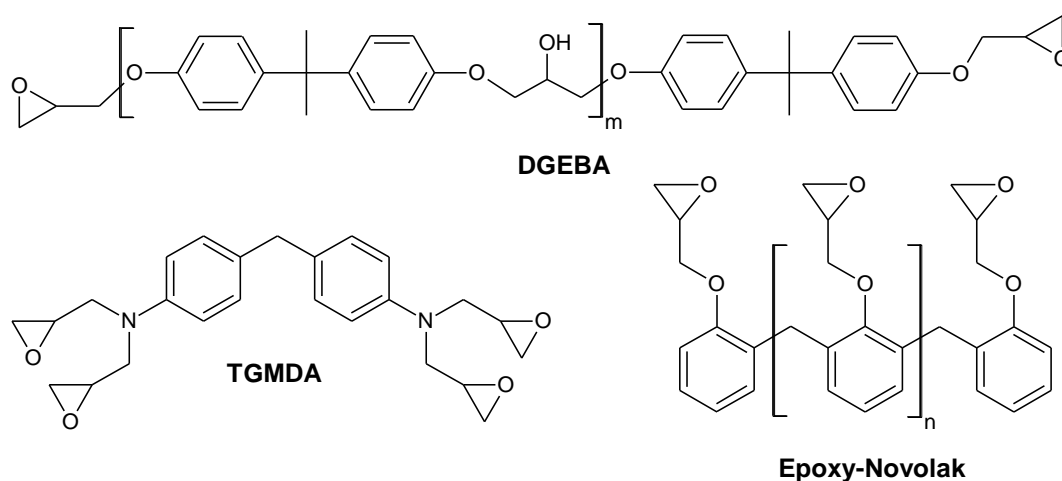
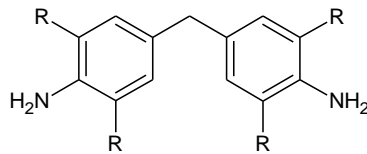
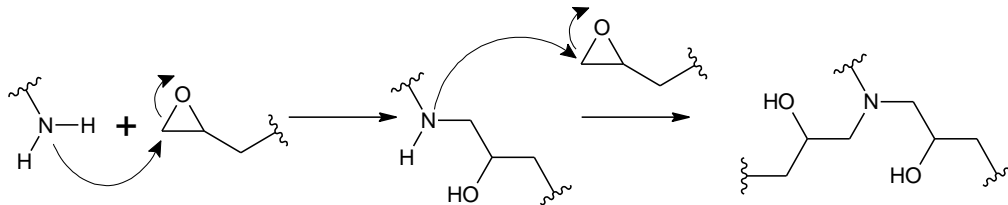


Abbildung 2.1: Chemische Strukturen von DGEBA ($0 < m < 1$), TGMDA und einem Epoxy-Novolak.



Härter in RTM6
R = Ethyl/Isopropyl

Abbildung 2.2: Chemische Struktur von den in dem Einkomponentenharz RTM6 enthaltenen aromatischen, aminischen Härtern.



Schema 2.1: Schematische Darstellung der Härtingsreaktion zwischen Amin und Epoxid.

2.2. Faserverstärkung der Epoxidharze

Das Ziel von Faserverbundwerkstoffen ist es, ein mehrkomponentiges System mit verbesserten oder neuen makroskopischen Eigenschaften zu realisieren. Faserverbundwerkstoffe bestehen mindestens aus der Kombination von einer Matrix und den eingebetteten Fasern. Die Matrix gibt dem Bauteil seine Form, umschließt und verbindet die Fasern, schützt sie vor der Umgebung und dient als Kraftüberträger zwischen Umwelt und Fasern oder zwischen den Fasern selbst. Die Fasern erhöhen durch ihre hohe Steifigkeit und Festigkeit diese Eigenschaften im Faserverbund. Besonders im Hinblick auf Anwendungen im Leichtbau besitzen Faserverbundwerkstoffe hervorragende gewichtsbezogene Steifigkeiten (Elastizitätsmodul) und Festigkeiten. Außerdem können diese Materialien auf die jeweilige Anwendung maßgeschneidert werden, da Fasertyp, Matrixtyp, Faservolumengehalt und Faserarchitektur maßgeblich mechanische Eigenschaften (Festigkeit, Steifigkeit, Ermüdung, Schadenstoleranz, Impactverhalten, thermomechanische Eigenschaften), physikalische Eigenschaften (Temperaturverhalten, Korrosionsbeständigkeit, chemische Beständigkeit, elektrisches Verhalten) und auch ökonomische Aspekte (Preis-Leistungsverhältnis, Attraktivität,...) beeinflussen. Durch die Ausnutzung der anisotropen Eigenschaften können entsprechend komplexe Auslegung und Dimensionierung der Strukturen genau auf die spätere Belastung des Bauteils angepasst werden.^{20,24}

Als Fasern werden Glas-, Kohlenstoff-, Kunststoff- und Naturfasern, sowie Keramikfasern verwendet, die als Kurz- und Endlosfasern in verschiedenen Architekturen (wie beispielsweise Geweben oder Gelegen) angeordnet werden können. Allgemein gilt, je dünner die Faser ist, desto größer ist ihre Festigkeit. Die Abnahme des Durchmessers und damit des Volumens pro Längeneinheit führt zu einer Abnahme von Fehlstellen in der Faser, die die theoretische Festigkeit durch lokale Überbeanspruchung reduzieren. Die Grenze für den Durchmesser der verwendeten Fasern wird neben verarbeitungstechnischen Aspekten

auch von der Tatsache bestimmt, dass die Welt-Gesundheits-Organisation (WHO) Fasern, die unter anderem einen Durchmesser von weniger als $3\text{ }\mu\text{m}$ besitzen, als lungengängig und damit toxikologisch bedenklich einstuft.²⁵

Die in dieser Arbeit betrachteten Kohlenstofffasern zeichnen sich durch hohe Zugfestigkeit und Steifigkeit bei gleichzeitig niedriger Dichte aus und werden dann verwendet, wenn besonders hohe Anforderungen an die mechanischen Eigenschaften gestellt werden. Sie besitzen eine hervorragende Beständigkeit gegen Umwelteinflüsse und Chemikalien, sind elektrisch leitfähig, temperaturbeständig und beginnen unter atmosphärischen Bedingungen erst ab ca. $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu oxidieren.¹² Im Gegensatz zu dreidimensional vernetzten, isotropen Glasfasern liegen in der graphitbasierten Struktur von Kohlenstofffasern nur zweidimensionale kovalente Bindungen vor, wodurch die hohen Festigkeitswerte nur in der Faserlängsrichtung erreicht werden. Eine schematische Darstellung der molekularen Struktur in Kohlenstofffasern ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Kohlenstofffasern können unterschiedliche Materialien wie Mesophasenpech, Zellulose und Polyacrylnitril (PAN) dienen.²⁶ Fasern aus PAN sind aufgrund ihrer besonders hohen Zugfestigkeit heute am meisten verbreitet. Nach der Herstellung der Faser wird diese zur Verbesserung des Benetzungs- und Haftungsverhaltens oxidativ behandelt, um funktionelle OH-Gruppen an der Oberfläche zu generieren. Dadurch soll die Faser-Matrix-Anbindung sichergestellt werden, die einen großen Einfluss auf das Zusammenspiel der einzelnen Komponenten im Verbund hat.²⁴ Kohlenstofffasern besitzen je nach Typ Durchmesser zwischen 5 und $10\text{ }\mu\text{m}$.

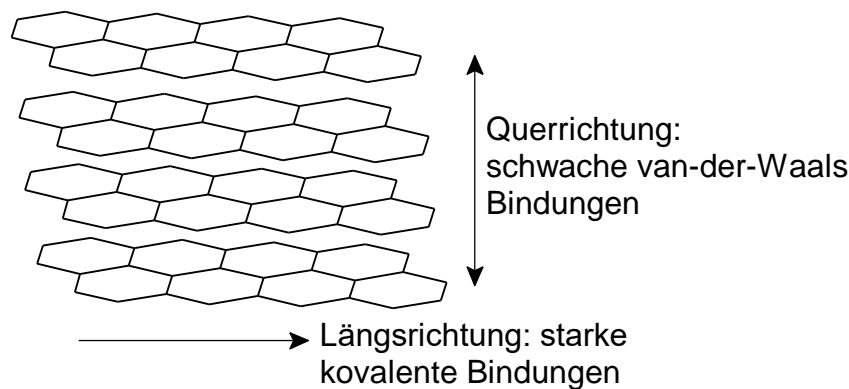


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der graphitartigen Struktur von Kohlenstofffasern.

Grundsätzlich können Thermoplaste und Duroplaste als Matrix verwendet werden. Bei der Verwendung von den beständigeren Duroplasten (meist ungesättigten Polyester-, Polyurethan- oder Epoxidharze) muss die Formgebung vor der Aushärtung stattfinden, da danach kein Schmelzen und Verformen möglich ist. Die Eigenschaften des Verbundmaterials entstehen während des Herstellungsprozesses des Werkstückes und sind somit stark vom gewählten Fertigungsverfahren und den gewählten Prozessparametern abhängig.^{20,24} Die rheologischen Eigenschaften der Matrix, die Art der Faser, die Faserarchitektur und

der Faservolumenanteil beeinflussen die Wahl des Verfahrens. Der Faservolumenanteil wird meistens aufgrund der höheren Festigkeit der Faser gegenüber der Matrix möglichst hochgehalten, wobei beachtet werden muss, dass trotzdem eine vollständige Benetzung und keine Lufteinschlüsse vorliegen.

Die Verarbeitung von Harzen und Fasern kann durch verschiedene Prozesse erfolgen.^{20,24} Unterschieden werden Drapierprozesse wie Handlaminieren und die Autoklavtechnik mit *Prepregs* (steht für *preimpregnated fibers*), Fließprozesse wie das *sheet moulding compound* Verfahren (SMC) und Injektionsprozesse wie *vacuum assisted resin infusion* (VARI) und *resin transfer moulding* (RTM). Als kontinuierliches Verfahren kommt zusätzlich noch das Pultrusionsverfahren zum Einsatz. Bei einem Fließprozess werden ungerichtete Fasern verwendet. In einem Drapierprozess werden kontinuierlich verstärkte Faserverbund-Strukturen hergestellt. Charakteristisch für sämtliche Injektionsverfahren ist die nachträgliche Imprägnierung eines trockenen Faservorformlings mit einer flüssigen Matrix. Dies geschieht sowohl in geschlossenen (RTM) als auch in offenen Formen, die beispielsweise bei VARI mit einer flexiblen Membran bedeckt ist, wo die Harzformulierung unter Vakuum eingebracht wird.

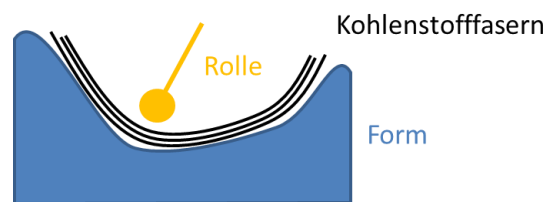


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Handlaminierens.

Das älteste, aber immer noch angewendete Verfahren, ist das in Abbildung 2.4 dargestellte Handlaminieren. Es werden eine Negativ- oder Positivform, ein Faserhalbzeug wie etwa ein Gewebe und ein Harzsystem benötigt. Nach Einbringen des Halbzeuges in die Form wird es mittels Rolle und Pinsel mit Harz getränkt und damit fixiert. Mit diesem Verfahren lassen sich beliebig viele Schichten, je nach gewünschter Bauteilstärke, in gleicher oder unterschiedlicher Orientierungsrichtung nacheinander aufbauen. Nach Aufbringen aller Schichten wird das Harz unter ausgewählten Temperaturbedingungen ausgehärtet. Es lassen sich mit dieser einfachen, investitionsarmen aber zeitintensiven Technik geometrisch komplexe Teile in geringer Stückzahl herstellen. Die Bauteilgröße wird durch die Verarbeitungszeit des Harzes begrenzt. Anwendung findet dieser Prozess bei beispielsweise Sportbooten und dem Modellbau. Eine halbautomatisierte Form dieses Prozesses ist das Faser-Harz-Spritzen, bei dem das Harz mit einer Düse aufgespritzt wird.

Fasermaterial) wird zuvor trocken in die Hohlform gelegt. Um das Fließverhalten des Harzes zu verbessern und Lufteinschlüsse zu reduzieren, werden die Harze unter Vakuum verarbeitet und können auch erhitzt werden. In der Regel wird nach dem Verschließen aller Ein- und Ausgänge das Formteil unter Hitze und Druck (Ausgleich der Schwindung des Harzes) ausgehärtet und im Nachgang getempert. Das RTM Verfahren wird vor allem im Leichtbau komplexer Teile verwendet. Die Bauteilgröße wird dabei durch den Formträger und die Zughaltekraft des Werkzeuges beschränkt. Es sind hohe Faservolumenanteile möglich, es verbleiben keine bis wenige Lufteinschlüsse im Material und der Zeitaufwand ist gering. Das zuvor beschriebene Harz RTM6 ist speziell für RTM-Verfahren zur Herstellung von Bauteilen aus kohlenstofffaserverstärkten Hochleistungsverbundmaterialien entwickelt worden.

Es werden die Integralbauweise und die Differentialbauweise unterschieden. Bei der Differentialbauweise werden durch Klebeflächen und Vernietungen kleine hergestellte Bauteile verbunden, wodurch mechanische Schwachstellen vorliegen. Bei der Integralbauweise, in der ein großes Bauteil in einem Schritt ausgehärtet wird, werden häufig mehrere Verarbeitungsprozesse kombiniert. Beispielsweise wird bei der Herstellung eines Flugzeugrumpfes eine Mischung aus dem *Prepreg*-Verfahren (Anbringen der inneren Strukturen) und dem Nasswickelverfahren (Aufbringen der Oberfläche des Rumpfes) verwendet.²⁷ Im sogenannten Nasswickelverfahren werden im Allgemeinen Endlosfasern in Form von *Rovings* (Bündel, Strang oder Multifilamentgarn aus parallel angeordneten Filamenten) in einem Harzbad imprägniert und auf einen sich rotierenden Wickelkern aufgebracht. Eine Mischung solcher Verfahren erfordert eine besonders aufwändige Entwicklung und Abstimmung der unterschiedlichen Harzformulierungen, die in den Verfahren verwendet werden und in einem Schritt ausgehärtet werden.

2.3. Charakterisierung

Eine Modifizierung des Matrixharzes oder der Fasern, im Hinblick auf Flamm- oder Faserschutz, kann zu veränderten Materialeigenschaften des Faserverbundes führen. Deshalb werden Materialeigenschaften betrachtet, die für die Verwendung des Materials in Hochleistungsanwendungen von Bedeutung sind. Eine Modifizierung der Harzformulierung führt außerdem bereits zu veränderten Verarbeitungsparametern, wie Viskosität und Topfzeit, die die Prozessierbarkeit bestimmen.

In dieser Arbeit werden Messungen mit dynamischer Differenzkalorimetrie und Rheometrie von unausgehärteten Harzformulierungen durchgeführt um die Verarbeitbarkeit zu beurteilen. Von ausgehärteten unverstärkten Proben werden die Glasübergangstemperatur sowie *hot-wet*-Eigenschaften bestimmt. Eine wichtige Größe für die Faser-Matrix-Anbindung ist die interlaminare Scherfestigkeit, die von ausgehärteten faserverstärkten Proben bestimmt wird.

2.3.1. Analyse des Härtungsprozesses

Die exotherme Reaktion des Härtungsprozesses von Harzen kann mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*; DSC) beobachtet werden. In der DSC wird eine Probe bei konstantem Druck kontrolliert erwärmt und mit einer Referenzprobe verglichen. In der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie befinden sich Probe und Referenz, bei der es sich um einen leeren Tiegel handelt, in einem Ofen und werden dem gleichen vorgegebenen Temperaturprogramm unterzogen und die identische Wärmemenge zugeführt. Die Wärmekapazität wird über die an den Tiegelböden gemessene Temperaturdifferenz berechnet und gegen die Temperatur aufgetragen. Die erhaltene DSC-Messkurve gibt somit Auskunft über die Temperaturlage der jeweiligen Enthalpieänderung des Werkstoffs.²⁸

Anhand des Kurvenverlaufs kann für Epoxidharz-Härter-Gemische festgelegt werden, bei welcher Temperatur die Reaktion unter Wärmefreisetzung beginnt und welche Temperaturen für das Aushärten nötig sind. Außerdem können verschiedene Härter verglichen oder der Einfluss eines Beschleunigers auf die Aushärtung sichtbar gemacht werden. Auch Modifikatoren, wie Flammschutzmittel, können den Prozess beeinflussen, besonders, wenn sie in die Matrix einreagieren. Von ausgehärteten Harzproben kann durch DSC-Messungen, neben der Glasübergangstemperatur, der Aushärtungsgrad bestimmt werden.

2.3.2. Glasübergangstemperatur

Die Glasübergangstemperatur ist eine wichtige Größe bei der Auslegung von Bauteilen, die aus Duroplasten bestehen, da sie die obere Grenze der Gebrauchstemperatur bestimmt. Sie kann ebenfalls mittels DSC bestimmt werden, jedoch ist mit dieser Methode die Glasübergangstemperatur nicht immer detektierbar. Deshalb wird eine dynamische Methode, die dynamisch-mechanische Analyse (DMA) bevorzugt verwendet. Dabei wird an eine Materialprobe eine sinusförmig oszillierende Kraft angelegt. Gemessen wird die Deformation des Materials, wobei die Amplitude und die Phasenverschiebung der Deformation bezogen auf die angelegte Kraft bestimmt werden.²⁹ Durch diese Methode können mechanische Eigenschaften fester Proben unter Variation der Temperatur der Probe, der Frequenz der Belastung, der Betrag der Belastung und dessen Gesamtdauer quantitativ und qualitativ erfasst werden. Für Faserverbundwerkstoffe kann das viskoelastische Verhalten erfasst werden, der mögliche Temperatureinsatzbereich bestimmt werden und das Vernetzungsverhalten beobachtet und optimiert werden. Da die hier betrachteten Duroplaste hohe Moduln besitzen, wird der in Abbildung 2.7 dargestellte Einpunktbiegeversuch verwendet, bei dem die Probe zwischen zwei Schraubbacken geklemmt wird.

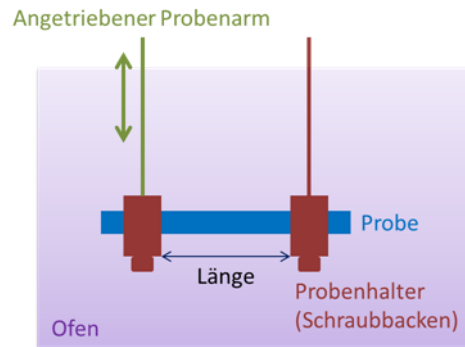


Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Probenkopfs für die Einpunktbiegemessung in der DMA.

Der Elastizitätsmodul (E-Modul) einer viskoelastischen Probe ist eine Kombination aus der elastischen Verformung und der in der Probe dissipierende plastische Anteil. Der elastische Anteil wird durch den Speichermodul E' und der plastische Anteil durch den Verlustmodul E'' repräsentiert. Für den E-Modul gilt somit folgende Gleichung (1) in komplexer Form.

$$E = E' + i \cdot E'' \quad (1)$$

Der Betrag dieser komplexen Zahl entspricht dem E-Modul, der in einem Zug-Dehnungs-Versuch gemessen wird. Der Tangens des Verlustwinkels δ ist der sogenannte Dämpfungs- oder Verlustfaktor und in folgender Gleichung (2) gegeben.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad (2)$$

Er zeigt das Verhältnis aus elastischem und plastischem Materialverhalten. Der Winkel zeigt eine Phasenverschiebung zwischen 0 und 90° von der gemessenen Schwingung des Prüfkörpers zur eingestellten Schwingung des Probenarms. Ein hoher $\tan\delta$ -Wert wird bei plastischem Verhalten und ein niedriger $\tan\delta$ -Wert bei elastischem Verhalten beobachtet. Gemessen wird die zeitliche Verschiebung Δt zwischen Belastung und Systemantwort. Der Winkel δ ergibt sich dann nach folgender Gleichung (3).

$$\delta = \Delta t \cdot \omega' \quad (3)$$

ω ist die Kreisfrequenz, die sich aus $2 \cdot \pi \cdot f$ berechnet, wobei f die Frequenz der Belastung ist.

Die Messergebnisse einer typischen DMA Messung sind der Speicher- und Verlustmodul und der Verlustfaktor. Vor dem Erreichen der Glas temperatur ist der Speichermodul hoch, das Materialverhalten ist nahezu elastisch. Ab Erreichen der Glas temperatur tritt eine Materialerweichung auf, da die

Polymerkettenbeweglichkeit zunimmt, wodurch der Speichermodul stark abfällt. Gleichzeitig steigen der Verlustmodul und der Verlustfaktor. Steigt die Temperatur weiter an, so fallen beide Werte wieder ab, da es zu einer kaum nennenswerten Steifigkeit durch die fortschreitende Erweichung kommt. Vor den Maxima handelt es sich um den energieelastischen Bereich und danach um den entropieelastischen Bereich.²⁹

Neben der Glasübergangstemperatur sind auch *hot-wet*-Eigenschaften ein wichtiger Parameter für spätere Hochleistungsanwendungen. Dazu wird die Wasseraufnahme der Proben während einer definierten Konditionierung und die Glasübergangstemperatur der „nassen“ Proben bestimmt. Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Feuchtigkeit in Faserverbundwerkstoffen einen negativen Einfluss auf mechanische Eigenschaften und die Glasübergangstemperatur hat.^{30,31} Die Feuchtigkeit wirkt als Weichmacher und kann ein Quellen des Materials verursachen, das bei längerer oder wiederholter Exposition zu Rissbildung führen kann.

2.3.3. Interlaminare Scherfestigkeit im Faserverbund

Ein wichtiger Kennwert für faserverstärkte Kunststoffe ist die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit (ILS) als Maß für die Faser-Matrix-Anbindung. Der Wert kennzeichnet die maximale Scherspannung, die laut DIN EN 2563 als die „bei halber Dicke des Probekörpers vorliegende maximale Scherspannung im Augenblick des ersten Versagens“ definiert ist. Gleichung (4) zeigt den Zusammenhang zwischen der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit τ , der Probenbreite b , der Probenhöhe h und der Kraft im Augenblick des Versagens F_{max} .³²

$$\tau = \frac{3 \cdot F_{max}}{4 \cdot b \cdot h} \quad (4)$$

Die Messung erfolgt im 3-Punkt-Biegeversuch (Abbildung 2.8) nach DIN EN 2563, wobei die Probe zerstört wird. Ein Stempel drückt mit konstantem Vorschub von oben auf eine Probe, bis ein plötzlicher Kraftabfall von mindestens 10% detektiert wird. Die Kraft wird in Abhängigkeit vom zurückgelegten Weg des Stempels aufgezeichnet. Als Versagensarten des Materials gibt es das Schubversagen in einer Ebene, das Schubversagen in mehreren Ebenen und den Biegebruch. Allgemein findet bei allen Arten durch die konzentrierte Kraft des Stempels eine Verschiebung der einzelnen Lagen des CFK gegeneinander statt.³²

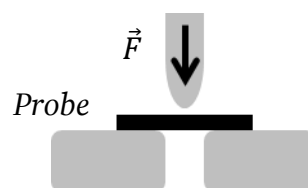


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Dreipunktbiegeversuchs zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit.

3. Brandverhalten von Epoxidharzen und deren Verbundmaterialien

Dieses Kapitel beschreibt die Brandeigenschaften von Epoxidharzen und ihren Faserverbundmaterialien und wie sie flammgeschützt ausgerüstet werden können und welche Parameter dies beeinflussen. Dazu wird zunächst auf das grundsätzliche Brandverhalten von Polymeren (Kapitel 3.1), auf die unterschiedlichen Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln (Kapitel 3.2), also auf Angriffsmöglichkeiten von Flammschutzmechanismen, sowie die Charakterisierungsmöglichkeiten (Kapitel 3.3) eingegangen. Im Anschluss wird der Flammschutz von Epoxidharzen und Faserverbundwerkstoffen im Speziellen mit verschiedenen Einflussparametern beschrieben (Kapitel 3.4 und 3.5).

3.1. Brandverhalten von Polymeren

Verbrennungsprozesse von Kunststoffen sind komplexe Vorgänge, die über die Erwärmung, Abbau des Polymers und der Entzündung der Abbauprodukte eingeleitet werden. Durch äußere Wärmezufuhr werden die Polymere pyrolysiert. Die entstehenden gasförmigen kurzkettigen Pyrolysegase (Brennstoff) bilden mit Luftsauerstoff (Oxidationsmittel) ein zündfähiges Gasgemisch. Das Gemisch kann sich nun beim Erreichen der Entzündungstemperatur selbst entzünden oder es wird beim Erreichen seiner Entflammungstemperatur durch eine externe Quelle gezündet.

In Abbildung 3.1 werden stattfindende Prozesse bei der Pyrolyse eines Polymers veranschaulicht, beginnend mit dem Kettenstart unter Energieaufwand und Radikalbildung, den möglichen Fortpflanzungs- und Verzweigungsreaktionen, dem stattfindenden Polymerabbau und möglichen Abbruchsreaktionen. Während der Verbrennung finden viele verschiedene exotherme oxidative Reaktionen statt, wobei die energiereichen $\cdot\text{H}$ und $\cdot\text{OH}$ Radikale Katalysatoren im Verbrennungsprozess darstellen. Die thermische Rückkopplung fördert die weitere Zersetzung des Polymers, sodass sich die Pyrolyse von alleine unterhält. Bei Bränden in geschlossenen Räumen beginnen Oberflächen brennbarer, noch nicht entzündeter Gegenstände zu pyrolysieren, wenn die gesamte Raumtemperatur steigt. Sobald eine Raumtemperatur von 500 bis 600 °C erreicht wird, expandiert der Brand schlagartig (*flashover*) und führt zu einem Vollbrand. Ein Brand erlischt im Zuge von Brennstoff- oder Sauerstoffmangel, oder durch Verringerung der Temperatur durch den Entzug von Wärme.^{33–36}

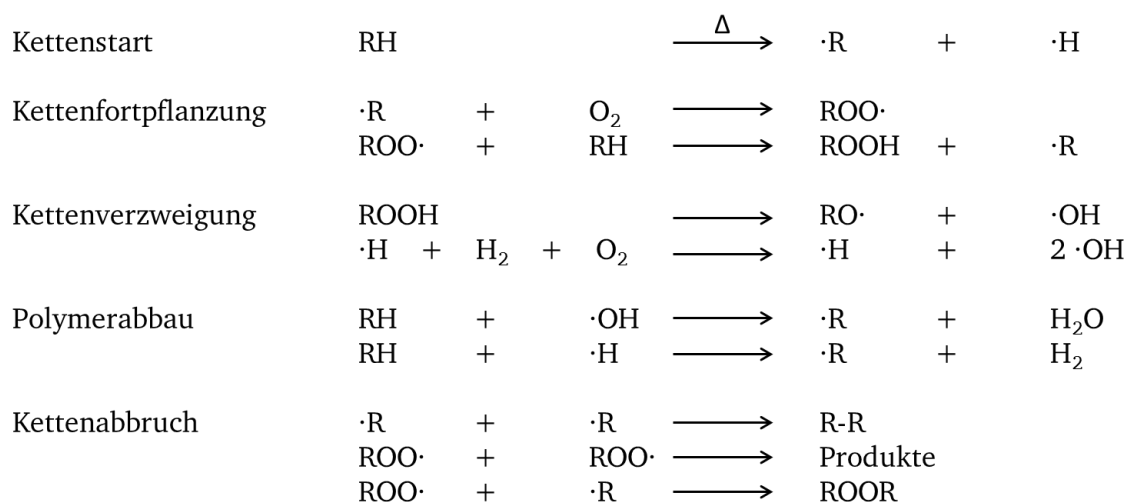


Abbildung 3.1: Teilreaktionsschritte des Polymerabbaus.

3.2. Wirkungsweisen von Flammschutzmitteln

Während Polymere, wie Teflon, Polyimide oder Polybenzimidazole, bereits inhärent flammgeschützt sind, benötigen Epoxidharze die Zugabe von flammeschützenden Komponenten in Form von Additiven oder reaktiven Comonomeren um die Anforderungen für spezifische Anwendungen zu erfüllen. Additive Flammschutzmittel werden als Reinsubstanz zunächst mit dem Harz homogenisiert oder fein dispergiert. Reaktive Flammschutzmittel werden durch Präformulierung kovalent in das Polymer eingebunden, wodurch unter anderem die Migration unterbunden werden kann.

Die Unterdrückung oder Hemmung der Verbrennung kann durch verschiedene Mechanismen erfolgen. Flammschutzmittel können chemisch oder physikalisch in der Gasphase oder kondensierten Phase wirken. Sie können bei unterschiedlichen Stufen des Verbrennens, wie Aufheizen, Zersetzung, Entzündung oder Flammausbreitung eingreifen. Verschiedene Mechanismen können auch simultan stattfinden. Die Auswahl des Flammschutzmittels erfolgt nach Flammschutzmechanismus und anderen Parametern, wie Stabilität bei der Verarbeitungstemperatur des flammzuschützenden Polymers, Kompatibilität zum Polymer, Giftigkeit und Kosten. Eine Übersicht über die Verbrennungsvorgänge und die möglichen Eingriffsstellen von Flammschutzmitteln sind in Abbildung 3.2 schematisch dargestellt.^{37,38}

Zu den physikalischen Effekten zählt die Bildung einer Schutzschicht mit einer niedrigen Wärmeleitfähigkeit, die zu einer Reduktion des Wärme- und Sauerstoffaustauschs führt. Dadurch wird die Zersetzungsrate des Polymers herabgesetzt und es entstehen weniger Pyrolysegase, die die Flamme unterhalten. Besteht diese Schicht aus verkohltem Material, so wird sie *char* (engl. für Kohle) genannt. Ein Spezialfall der *Char*bildung ist die Intumeszenz, bei der durch gleichzeitige Carbonifizierung und Aufblähen eine voluminöse, isolierende Schutzschicht entsteht. Ein Kühlen des Substrats durch endotherme Reaktionen kann dazu führen, dass die Temperatur, die zur Fortführung des

Verbrennungsprozesses benötigt wird, nicht mehr erreicht wird. Eine Verdünnung der Gasphase durch inerte Gase (CO_2 , H_2O , N_2) oder der Festphase durch Füllstoffe kann dazu führen, dass das Minimum der Entzündung der Gasmischung nicht überschritten wird. Ein weiterer Mechanismus ist das Freisetzen von schwach-reaktiven Radikalen (*radical scavenger*), die energiereiche $\cdot\text{OH}$ - und $\cdot\text{H}$ -Radikale in der Gasphase abfangen und so die stark exotherme Radikalkettenreaktion unterbrechen.

Bekannte Flammschutzmittel und ihre Mechanismen werden in Abschnitt 3.4 diskutiert.

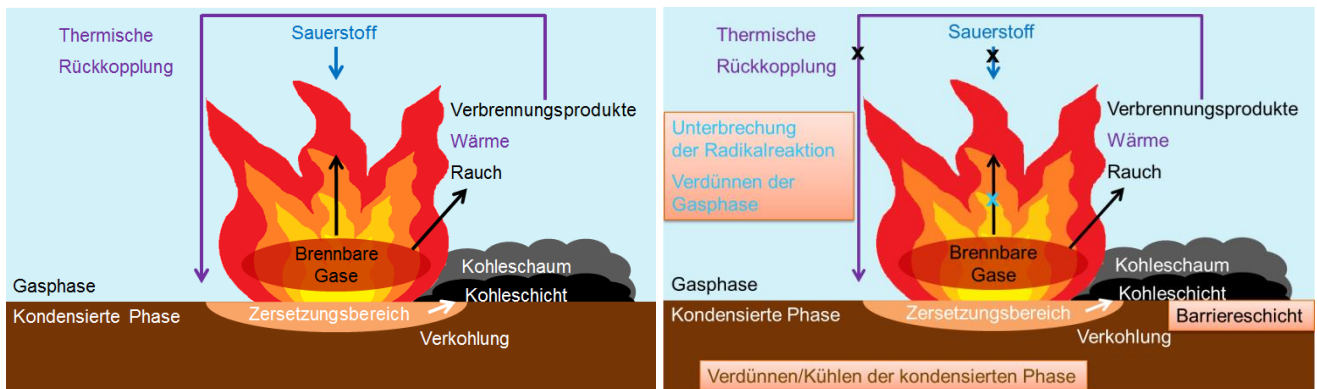


Abbildung 3.2: Vorgänge während eines Polymerbrandes (links) mit eingezeichneten möglichen Eingriffen durch die Flammschutzmittel (rechts), Abbildung angelehnt an die Literatur^{37,38}.

3.3. Ausgewählte Methoden zur Beurteilung des Brandverhaltens

3.3.1. UL94-Vertikalflammtest

UL94 ist eine Vorschrift für Tests zur Untersuchung der Brennbarkeit von Kunststoffen für Teile in Geräten und Anwendungen. Sie wurde von dem Testlabor *Underwriters Laboratories* entwickelt und in die Norm IEC/DIN EN 60695-11-10 überführt. Sie bildet kein reales Brandszenario ab, eignet sich aber zur Klassifizierung der Flammeigenschaften des Kunststoffes und zur Beurteilung der verwendeten Flammschutzmittel. Dazu werden quaderförmige Prüfkörper hergestellt, die in einer Halterung in der Brandkammer vertikal (Vertikalflammtest) eingespannt werden. Mit der offenen Flamme (20 mm, 50 Watt) eines Brenners werden die Proben zwei Mal für 10 s beflammt und die jeweilige Nachbrennzeit bestimmt. Außerdem werden brennende und nichtbrennende Tropfen gezählt und es wird beobachtet, ob sich Baumwollwatte 300 mm unterhalb des Prüfkörpers durch die Tropfen entzündet. Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3.3 schematisch gezeigt.³⁹

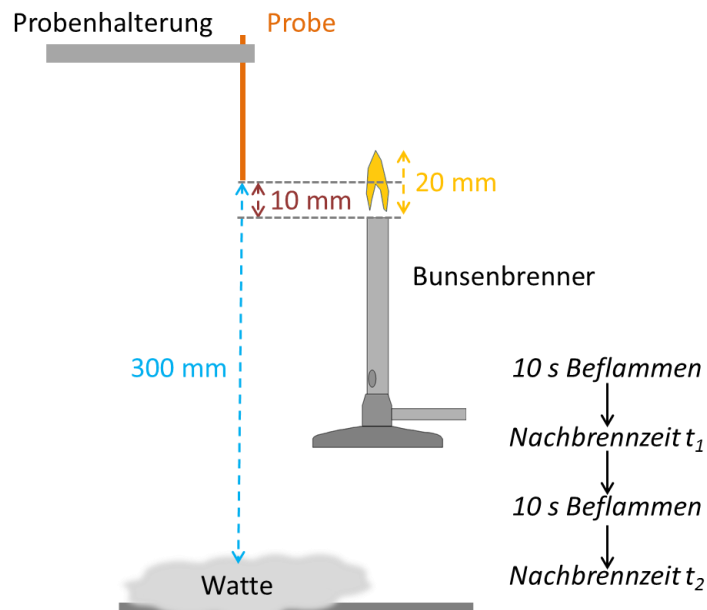


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des UL94-V-Flammtests.

Das Ergebnis dieser Tests ist die Einstufung des Kunststoffs in die Brandschutzklassen V-0, V-1 oder V-2. V-0 wird erreicht, wenn die Gesamtbrennzeit von fünf getesteten Prüfkörpern weniger als 50 Sekunden beträgt und die Baumwolle nicht durch herabtropfende glühende oder brennende Bestandteile des Prüfkörpers entzündet wird. Für eine Klassifizierung V-1 überschreitet die Gesamtbrennzeit 50 Sekunden, beträgt aber weniger als 250 Sekunden und die Baumwolle darf ebenfalls nicht entzündet werden. Beträgt die Gesamtbrennzeit von fünf Prüfkörpern weniger als 250 Sekunden und wird die Baumwolle durch herabtropfende Prüfkörperbestandteile entzündet, wird die Klassifizierung V-2 erreicht. Nicht klassifizierbar (n.b. = nicht bestanden) sind Proben, deren eine Gesamtbrennzeit 250 Sekunden überschreitet. Diese Kriterien sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Tabelle 3.1: Kriterien für die Klassifizierungen nach UL94-V-Flammtest.

Klassifizierung nach UL94-V	V0	V1	V2
Nachbrennzeit t_1	≤ 10	≤ 30	≤ 30
Nachbrennzeit t_2	≤ 30	≤ 60	≤ 60
Gesamtnachbrennzeit $t_1 + t_2$ für 5 Proben	≤ 50	≤ 250	≤ 250
Brennendes Abtropfen und Entzünden der Baumwollwatte	nein	nein	ja
Abbrennen der Probe bis zur Probenhalterung	nein	nein	nein

3.3.2. Cone-Kalorimetrie

Die Cone-Kalorimetrie ist ein etabliertes Verfahren zur Bestimmung des Abbrandverhaltens von Kunststoffen. Beim sogenannten Cone (Konus) handelt es sich um einen konusförmigen Heizstrahler, dessen Strahlungsleistung variabel eingestellt werden kann. Diese Kalorimetrie wurde entwickelt, um die bei der Verbrennung eines Materials freiwerdende Wärme zu untersuchen. Diese Wärmemenge wird über den Sauerstoffgehalt der Abgase berechnet, da organisches Material im Schnitt 13,1 MJ Verbrennungswärme pro Kilogramm verbrauchtem Sauerstoff freisetzt.^{33,40} Die Funktionsweise ist in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt.

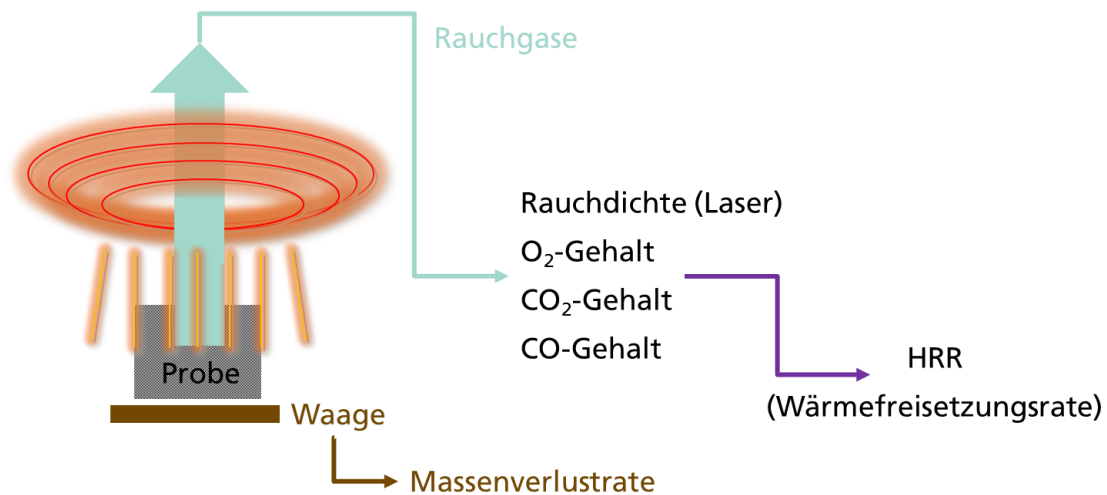


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines Cone-Kalorimeters.

Quadratische Probenplatten werden mit einer konstanten, frei wählbaren Leistung, die üblicherweise zwischen 10 und 100 kW·m⁻² liegt, bestrahlt. Es handelt sich um einen erzwungenen Verbrennungsprozess, da die entstehenden Pyrolysegase mit einem Funkenzünder entzündet werden und stetig Energie zugeführt wird. Die über ein Abgassystem abgeleiteten, bei der Verbrennung entstehenden Gase werden durch verschiedene Analysatoren geleitet. Es werden während der Messung kontinuierlich über Gasanalysatoren der Sauerstoffgehalt, der CO-Gehalt und der CO₂-Gehalt, der Abgasvolumenstrom, über einen Laser die Rauchdichte und über eine Waage der Massenverlust gemessen. Über den Sauerstoffgehalt und den Abgasvolumenstrom wird die Wärmefreisetzungsrate (*heat release rate*, HRR) als Funktion der Bestrahlungsdauer berechnet.⁴⁰

Vor jeder Messreihe müssen Abgasstrom, Gasanalysatoren, Lasersystem und Heizstrahler kalibriert werden und es wird immer neu der gerätespezifische C-Faktor durch die kontrollierte Verbrennung von Methan ermittelt. Wichtige Daten, die aus den Cone-Kalorimeter-Messungen bestimmt werden können, sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

Tabelle 3.2: Übersicht der aus *Cone*-Kalorimeter-Messungen ermittelbaren Parameter.

Größe	Erläuterung
<i>Time to Ignition</i> (tti in s)	Zeit bis zur Entzündung der Probe
<i>Time to Flameout</i> (tto in s)	Zeit bis zum Verlöschen der Flamme
<i>Fuel Load</i> (FL in MJ·kg ⁻¹)	Freigesetzte Energie im Bezug zur Probenmasse (Brennwert)
<i>Total Heat Release</i> (THR in MJ·m ⁻²)	Freigesetzte Wärmemenge im Bezug zur Probenoberfläche
<i>Heat Release Rate</i> (HRR in kW·m ⁻² ·s ⁻¹)	Freigesetzte Wärmemenge im Bezug zur Probenoberfläche pro Zeiteinheit
<i>Mass loss</i> (ML in g)	Masseverlust während der gesamten Messung
<i>Total Smoke Release</i> (TSR in m ² ·m ⁻²)	Rauchbildung, bezogen auf die Probenoberfläche
<i>Total Smoke Production</i> (TSP in m ²)	Gesamte Rauchmenge
<i>Maximum Average Heat Release Emitted</i> (MARHE in kW·m ⁻²)	Gemittelte Wärmefreisetzungsrate über ein bestimmtes Zeitintervall, bezogen auf die Probenoberfläche
<i>Carbon monoxide yield</i> (y _{CO} in kg·kg ⁻¹)	Kohlenstoffmonoxidfreisetzung, bezogen auf die abgebrannte Probenmasse
<i>Carbon dioxide yield</i> (y _{CO2} in kg·kg ⁻¹)	Kohlenstoffdioxidfreisetzung, bezogen auf die abgebrannte Probenmasse

Gegebenenfalls können an Unter- und/oder Oberseite der Platten Thermoelemente vom Typ K befestigt werden um den Temperaturverlauf während des Verbrennungsvorgangs aufzuzeichnen. Abbildung 3.5 zeigt links ein *Cone*-Kalorimeter, in der Mitte eine verbrennende Probe und rechts eine Probe nach dem Erlöschen der Flamme unter dem *Cone*-Strahler.



Abbildung 3.5: Gesamtaufbau des verwendeten *Cone*-Kalorimeters (links), Probe während der Bestrahlung nach der Entzündung (Mitte) und nach dem Erlöschen der Flamme (rechts).

3.3.3. Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie

Mit Hilfe der Kopplung von Pyrolyse (Py), Gaschromatographie (GC) und Massenspektrometrie (MS) zur Py-GC/MS, kann das Pyrolyseverhalten von Polymeren, Flammschutzmitteln und deren Kombinationen bestimmt werden.⁴¹ Im Pyrolyseofen wird die zu untersuchende Probe unter Inertgas bei sehr hohen Temperaturen in verdampfbare Fragmente gespalten. Die thermische Zersetzung unter Abwesenheit von Sauerstoff wird dabei als Pyrolyse bezeichnet. Die Pyrolyseprodukte werden von einem Helium-Gasstrom über den Injektor in die GC-Säule, mit Polyorganosiloxanen als stationäre Phase, gebracht, die in einem Ofen beheizt wird. Über die GC-Säule werden die Fraktionen chromatographisch getrennt, die im Anschluss durch einen Elektronenstrahl ionisiert und teilweise fragmentiert werden. Im Massenspektrometer ist Hochvakuum angelegt. Durch einen Quadrupol-Analysator werden die entstehenden Ionen selektiert und anschließend detektiert. Abbildung 3.6 zeigt den schematischen Aufbau einer Py-GC/MS. Mit einer Kryofalle kann das Anfangsstück der GC-Säule mit flüssigem Stickstoff abgekühlt werden, wodurch die Signale besser aufgetrennt werden. Das Ergebnis der Py-GC/MS-Messungen sind ein Chromatogramm der Pyrolysefraktionen, in dem die Anzahl an detektierten Fragmenten im Massenspektrometer in Abhängigkeit der Messzeit aufgetragen ist, und zu jedem Abtasten des Massenspektrometers ein zugehöriges Massenspektrum.

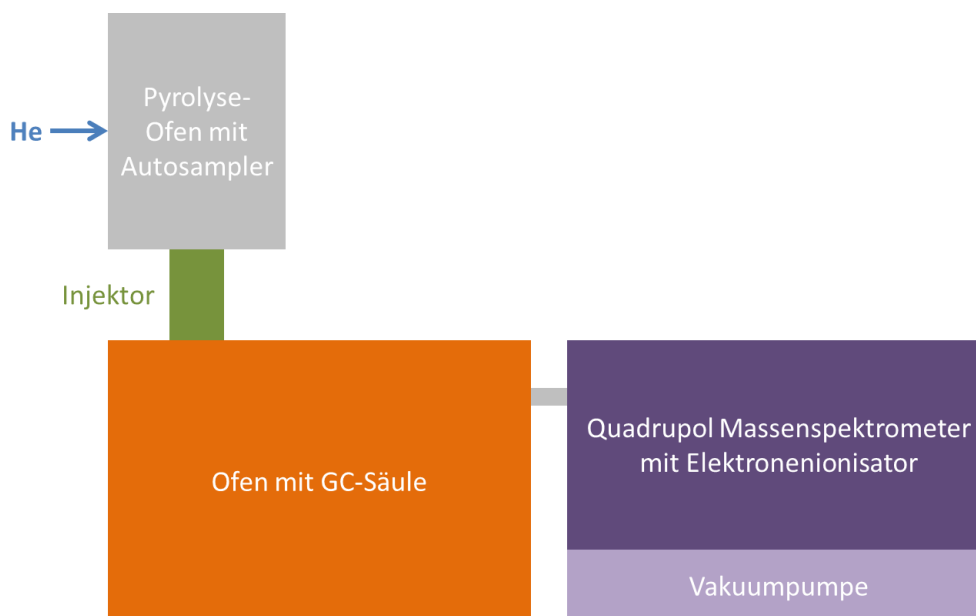


Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Py-GC/MS-Geräts.

3.4. Flammschutz von Epoxidharzen

Der größte Nachteil von Epoxidharzen und ihren Verbundmaterialien ist die unzureichende Flammresistenz. Für die Einarbeitung von Flammschutzmitteln müssen unterschiedliche Variablen berücksichtigt werden, die in den folgenden Abschnitten näher beschrieben werden.

3.4.1. Basisparameter für den Flammschutz von Epoxidharzen

Der Herstellungsprozess der Verbundmaterialien ist entscheidend für die Wahl des Flammschutzmittels. Infusionsprozesse wie RTM oder VARI benötigen, neben einer spezifischen Viskosität der Harzformulierung, ein homogenes Matrixsystem. Andernfalls kann das Faserhalbzeug während der Injektion die im Harz verteilten Partikel herausfiltern. Dies würde zu einem Gradienten an Flammschutzmittel und uneinheitlichen Flamm- und Materialeigenschaften führen. Die Verteilung der Partikel während der Harzinfusion/-injektion hängt von verschiedenen Parametern ab.⁴² Bei stabilen homogenen Suspensionen der Partikel in der Harzformulierung, wenn die Partikel klein genug ($< 100 \mu\text{m}$)⁴³ sind und unter weiteren spezifischen Bedingungen, können Infusionsprozesse verwendet werden.^{44,45} Bei der *Prepreg*technik oder beim Handlaminieren können auch heterogene Additive zugesetzt werden. Außerdem müssen mechanische und thermische Anforderungen berücksichtigt werden. In vielen Fällen verschlechtern sich diese Eigenschaften von Epoxidharzen oder Faserverbünden, wenn Flammschutzmittel eingearbeitet werden, da die Vernetzungsdichte der ausgehärteten Materialien abnimmt. Mit wenigen Ausnahmen wirken unreaktive, organische Flammschutzmittel als Weichmacher und führen zu einer Erniedrigung der Glasübergangstemperatur. Abhängig von der späteren Anwendung der Verbundmaterialien, müssen Brand- und Rauchverhalten bestimmte Vorgaben erfüllen. In den Vereinigten Staaten gibt es den ASTM E-84 Test und in der EU den Einzelflammtest (*Single Burning Item*, SBI, DIN EN 13823:2015-02) für Gebäude- und Konstruktionsteile. Für Luftfahrt und Schiffsrümpfe gelten die *Federal Aviation Regulations* in den USA und die Vorgaben der internationalen Seeschifffahrts-Organisation.

3.4.2. Einfluss der Matrixstruktur

Das Epoxidharz liefert einen Basiswert für die Brennbarkeit von Bauteilen. Die meisten reinen Epoxidharze sind leicht entflammbar. Die chemische Struktur der Epoxidkomponenten und der Härterkomponenten sowie die Vernetzungsdichte beeinflussen stark, ob ein Harz schnell oder langsam verbrennt. In wenigen Fällen sind Systeme sogar selbstverlöschend. Auf DGEBA basierende Materialien besitzen eine relativ niedrige Netzwerkdicke, wodurch sie nach dem Entzünden ein heftiges Verbrennen und Tropfen zeigen. Das höherfunktionelle TGMDA erzeugt, aufgrund der vier Epoxidfunktionen pro Molekül, höhere Vernetzungsdichten mit vergleichbaren Härtern.

Beim Vergleich unterschiedlicher Härter zeigen mit Phenolnovolaken gehärtete Harzsysteme den besten intrinsischen Flammschutz. Sie und Dicyandiamid (DICY) werden als Härter in Leiterplatten verwendet.

Beide erzeugen in der Harzformulierung nur einen geringen aliphatischen Anteil, wodurch sie ein besseres Flammverhalten, aber kein Selbstverlöschen zeigen. Mit Anhydriden gehärtete Harze zeigen bei vergleichbarer Netzwerkdicke ein schlechteres Brandverhalten als aminisch gehärtete Harze, weil sie mehr *Char* produzieren.² Aliphatische Diamine oder Polyamine werden besonders in Systemen mit niedrigen Viskositäten verwendet. Da die Entflammbarkeit für aliphatische Verbindungen höher ist als für aromatische, sind diese Formulierungen hoch entflammbar. Diamine mit einem hohen aromatischen Anteil können den Flammenschutz verbessern. Sind hohe Glasübergangstemperaturen gefordert, kann 4,4'-Diaminodiphenylsulfon (4,4'-DDS) als Härter verwendet werden, das zusätzlich zu aromatischen Gruppen eine Sulfongruppe enthält. Der flammschützende Effekt von Heteroatomen verursacht eine moderate Verbesserung des Brandverhaltens.³ Eine Kombination von TGMDA und 4,4'-DDS ist relevant für Anwendungen in der Luftfahrt. Die kommerzielle Mischung davon (M 18/1) enthält nur eine geringe Menge eines borhaltigen Flammenschutzmittels und zeigt bereits Selbstverlöschung.

Unter speziellen Epoxidharzen, die intrinsisch flammgeschützt sind, gibt es mit Epoxid-funktionalisierten Novolaken gehärtete Harze. Die polyfunktionellen Epoxidverbindungen mit einem hohen Anteil an aromatischen Einheiten bilden dichte, thermisch stabile Netzwerke. Nach dem Aussetzen der Probe einer Entzündungsquelle, ist kein Abtropfen zu beobachten. Generell besitzen Verbindungen, die Novolakderivate mit aromatischen Gruppen in der Hauptkette besitzen einen viel höheren intrinsischen Flammenschutz als Epoxidharze ohne aromatische Gruppen.^{4,5}

3.4.3. Wirkung von Flammenschutzmitteln in Epoxidharzen

Wird ein Flammenschutzmittel in eine Harzformulierung eingearbeitet, so hängt dessen Wirkung von der Zusammensetzung des Epoxidharzes ab. Hochleistungsharze, die in der Luftfahrt verwendet werden, besitzen einen hohen Aromatenanteil, wodurch ein niedrigeres Wärmefreisetzungs-potential besteht und einfacher mit Flammenschutz auszurüsten sind.

Das gebräuchlichste Flammenschutzmittel für Epoxidharze ist Tetrabromobisphenol A (TBBPA, Abbildung 3.7). Durch die Freisetzung von Halogenidradikalen während der Verbrennung, wirkt dieses Flammenschutzmittel durch Flamminhibierung in der Gasphase. Es besitzt zwei phenolische Hydroxylgruppen, die mit dem Harz präformuliert werden können um das Flammenschutzmittel kovalent in die Matrix einzubinden, ohne die Netzwerkdicke herabzusetzen. Während der mit DICY/Fenuron gehärtete Epoxynovolak D.E.N.TM 438 (Dow Chemical, DEN438) 13.6 wt% TBBPA für eine UL94 V0-Klassifizierung benötigt, benötigt mit dem gleichen Härter gehärtetes DGEBA eine Beladung von 33.5 wt%.⁴⁶

Phosphororganische Verbindungen wie Phosphine, Phosphinoxide, Phosphinate, Phosphonate und Phosphate sind Gegenstand der aktuellen Forschung. Sie sind halogenfrei, weniger toxisch und ökologisch freundlichere Alternativen zu brombasierten Flammenschutzmitteln. Die Flammenschutzwirkung hängt neben dem Matrixpolymer und zusätzlichen Additiven von der Phosphorspezies ab.^{3,47–50} Die

Phosphorverbindung kann in der kondensierten Phase durch *Charbildung*^{38,51–53}, bei Zusatz eines Treibmittels durch Intumeszenz^{54–57} oder durch die Bildung eines anorganischen Glases^{49,58} und in der Gasphase durch Flamminhibierung^{56,57,59–61} wirken. Für die meisten Systeme ist sowohl eine Gasphasenaktivität als auch eine Aktivität in der kondensierten Phase zu beobachten, wobei ein Mechanismus überwiegt. Der Wirkmechanismus ist von der chemischen Umgebung des Phosphors abhängig. Für eine kohlenstoff-/wasserstoffreiche Umgebung findet eher eine Wirkung in der Gasphase statt, für eine sauerstoffreiche Umgebung eine Wirkung in der kondensierten Phase.³

Phosphorhaltige Flammenschutzmittel, die hauptsächlich in der kondensierten Phase wirken, sind Phosphate wie Resorcinolbis(diphenylphosphat) (RDP) oder Ammoniumpolyphosphat (APP). Diese Wirkung basiert auf der chemischen Interaktion zwischen dem Flammenschutzmittel und dem Polymer, wobei die Wirkung durch ein sauerstoffreiches Polymer begünstigt wird. Es wird während der Verbrennung Phosphorsäure gebildet, die zu pyrophosphorischen Strukturen kondensiert. Während das entstehende Wasser die Gasphase verdünnt, erzwingen Phosphorsäure und Polyphosphorsäure die Dehydratationsreaktionen von endständigen Hydroxylgruppen, wodurch die Bildung von Carbokationen und Doppelbindungen induziert wird. Bei hohen Temperaturen finden anschließend Zyklisierung, Vernetzung und Aromatisierung/Graphitbildung statt. Polyphosphorsäuren können zusätzlich eine geschmolzene viskose Schutzschicht bilden, die das Polymersubstrat zusammen mit der carbonifizierten Schicht (*Char*) schützen.^{38,56,62} Die Verflüchtigung des Brennstoffs, die Bildung neuer freier Radikale durch die Abschirmung des Polymers vor Hitze und der Sauerstoffaustausch werden behindert und somit die Verbrennung eingeschränkt.

Das kommerziell erhältliche 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxid (DOPO, Abbildung 3.7) und darauf basierende Verbindungen zeigen hohe flammeschützende Effizienz in Epoxidharzen. DOPO ist selbst ein monofunktionelles reaktives Flammenschutzmittel und verringert die Netzwerkdicke, wenn es Bestandteil des Netzwerks wird. Deshalb wurden multifunktionelle Substanzen wie DOPO-HQ (Abbildung 3.7) oder Tetrakis(DOPO-methyl)bisphenol A^{63,64} (Abbildung 3.8) entwickelt, die durch ihre Multifunktionalität weniger Einfluss auf die Netzwerkdicke haben. Es wurden außerdem Verbindungen entwickelt, die sowohl als Flammenschutzmittel als auch als Härter agieren. Es gibt entsprechende Amine^{65–67} wie DOPO-EDA⁶⁸ (Abbildung 3.8), Phenole^{69,70} und Anhydride.⁷¹

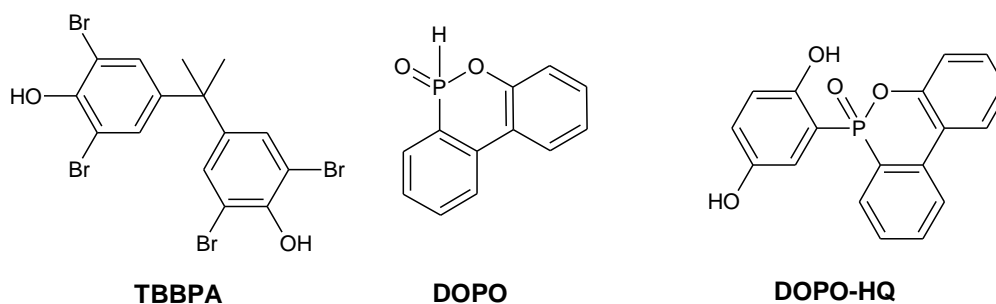


Abbildung 3.7: Chemische Strukturen von TBBPA, DOPO und DOPO-HQ.

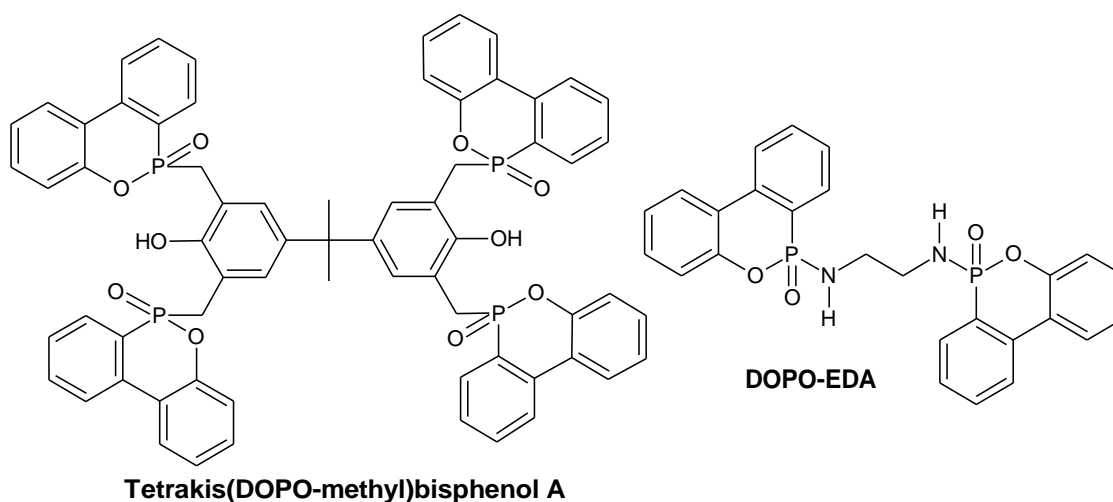


Abbildung 3.8: Chemische Strukturen von Tetrakis(DOPO-methyl)bisphenol A und DOPO-EDA als Beispiele für reaktive Flammschutzmittel.

Die Wirkung von DOPO findet ähnlich wie bei TBBPA hauptsächlich in der Gasphase statt.^{60,61,72} Phosphorhaltige Flammschutzmittel wirken in der Gasphase über die Entstehung von PO \cdot -Radikalen.^{61,73–75} Die Effizienz dieser Radikale in der Gasphase ist ähnlich zu Br \cdot -Radikalen.⁵⁶ Die stattfindenden flamm-inhibierenden Reaktionen, die H \cdot - und \cdot OH-Radikale aus der Gasphase abfangen, sind in Abbildung 3.9 gezeigt.⁷⁶ Abbildung 3.10 zeigt die Zersetzungsreaktionen von DOPO und die zugehörigen Gasphasenreaktionen mit kalkultierten Energien.^{37,72,77,78} Die treibende Kraft für die Bildung von PO \cdot -Radikalen ist die Bildung des thermodynamisch stabilen Dibenzofurans (DBF).

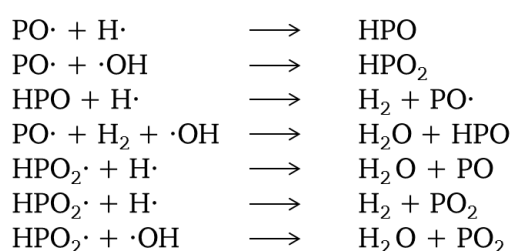


Abbildung 3.9: Hauptreaktionen der Flammeninhibierung durch phosphorhaltige Flammschutzmittel.

HPO	$\longrightarrow \text{H}\cdot + \text{PO}\cdot$	278,8 kJ·mol ⁻¹
DOPO	$\longrightarrow \text{H}\cdot + \cdot\text{DOPO-H}$	354,2 kJ·mol ⁻¹
$\cdot\text{DOPO-H}$	$\longrightarrow \text{PO}\cdot + \text{DBF}$	88,6 kJ·mol ⁻¹
DOPO	$\longrightarrow \text{HPO} + \text{DBF}$	163,9 kJ·mol ⁻¹
$\text{DOPO} + \text{H}\cdot$	$\longrightarrow \text{H}_2 + \cdot\text{DOPO-H}$	-105,1 kJ·mol ⁻¹
$\text{DOPO} + \cdot\text{OH}$	$\longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \cdot\text{DOPO-H}$	-148,8 kJ·mol ⁻¹
$\text{DOPO} + \text{H}\cdot$	$\longrightarrow \text{PO}\cdot + \text{H}_2 + \text{DBF}$	-16,5 kJ·mol ⁻¹
$\text{DOPO} + \cdot\text{OH}$	$\longrightarrow \text{PO}\cdot + \text{H}_2\text{O} + \text{DBF}$	-60,3 kJ·mol ⁻¹

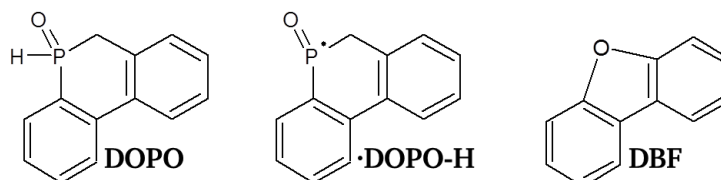


Abbildung 3.10: Thermisches Verhalten von DOPO, Bildung von PO--Radikalen und Dibenzofuran und kalkulierte Reaktionsenergien. ^{37,72,77,78}

Es wurde herausgefunden, dass DEN438 (ein Epoxyphenol-Novolak-Harz) mit phosphorhaltigen gasphasenaktiven Flammschutzmitteln, die monofunktionell oder bifunktionell mit dem Harz präformuliert werden, ausreichend flammgeschützt werden kann.^{7,46} Mit allen monofunktionellen Verbindungen, die in einer Studie von Döring et al. untersucht wurden, konnte DGEBA aufgrund der niedrigeren Aromatizität und Netzwerkdichte jedoch keine UL94-Klassifizierung erreichen. Unabhängig vom Harz nahm die Glasübergangstemperatur ab, wenn die monofunktionellen Phosphorverbindungen DOPO, Diphenylphosphinoxid (Ph₂PO), 5,5-Dimethyl-2-oxid-o-1,3,2-dioxaphosphinan (DDPO) oder 2,8-Dimethyl-phenoxyphosphin-10-oxid durch Addition an den Oxiranring einreagiert wurden.^{3,10} Nicht reaktive phosphorhaltige Flammschutzmittel in unterschiedlichen Epoxidharzformulierungen wurden unter anderem von Schartel et al. und Döring et al. untersucht. Schartel et al.⁹ beschrieb die Synthese von DOPI (Abbildung 3.11). In diesem Molekül sind drei DOPO-Einheiten über ein sternförmiges aliphatisches Molekül verknüpft. Flammschutzuntersuchungen wurden in RTM6 und einer Formulierung aus DGEBA und DMDC (3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohectylmethan) durchgeführt. Während die Formulierungen ohne Flammschutzmittel keine UL94-Klassifizierungen erreichten, reichte eine Beladung von 2 wt% Phosphor für V0-Klassifizierungen in RTM6 aus. DGEBA/DMDC-Formulierungen erreichten keine Klassifizierungen mit dem gleichen Phosphoranteil. Schartel et al. analysierten den thermogravimetrischen Massenverlust, die während des Brands entstehenden Gase und den Rückstand um Zersetzungswege für die flammgeschützten Formulierungen zu postulieren. DGEBA/DMDC/DOPI zeigte ausschließlich die erwartete Gasphasenaktivität von DOPO-Verbindungen. Für RTM6/DOPI wurde zusätzlich zu den Phosphorverbindungen in der Gasphase ein erhöhter Rückstand gemessen, sodass diese Formulierung sowohl in der Gasphase als auch in der kondensierten Phase wirkt.

Somit wird die Entflammbarkeit nicht nur durch die Netzwerkdicke oder den brennbareren aliphatischen Anteil bestimmt, sondern auch der Mechanismus der eingearbeiteten Flammschutzmittel selbst wird durch die chemischen Strukturen der Harzkomponenten beeinflusst.

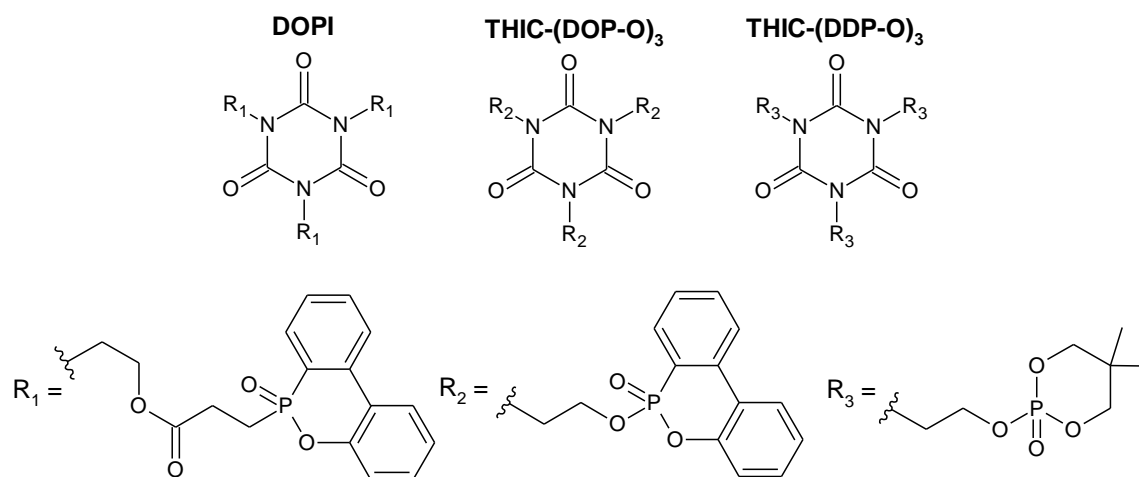


Abbildung 3.11: Chemische Strukturen sternförmiger, phosphorhaltiger, additiver Flammschutzmittel für Epoxidharze: DOPI, THIC-(DOP-O)₃ und THIC-(DDP-O)₃.

Döring et al.^{10,79} synthetisierten und untersuchten zwei sternförmige mit Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat (THIC) verbrückte Strukturen, die DOPO und DDPO enthalten (Abbildung 3.11), in DEN438 und DGEBA, die jeweils mit DICY/Fenuron ausgehärtet wurden. UL94-Messungen zeigten V0-Klassifizierungen für DEN438/DICY/Fenuron/THIC-(DDP-O)₃ und DGEBA/DICY/Fenuron/THIC-(DDP-O)₃ Formulierungen, wenn ein Anteil von 2,5 wt% Phosphor eingearbeitet wurde. Mit THIC-(DOP-O)₃ wurde die gleiche Klassifizierung in DEN438 mit 1 wt% Phosphor erreicht, in DGEBA wurde mit einem Anteil von 2,5 wt% Phosphor nur eine V2-Klassifizierung erhalten. Das entsprechende Resorcinol-verbrückte Derivat mit einer stäbchenförmigen Geometrie wurde zum Vergleich getestet. DOPO enthaltende Verbindungen, die überwiegend in der Gasphase wirken, sind besonders in Epoxidharzen mit hohem aromatischen Anteil und hoher Funktionalität wie DEN438 effektiv, während DDPO enthaltende Verbindungen, die überwiegend in der kondensierten Phase wirken, vor allem für Epoxidharze mit hohem aliphatischen Kohlenwasserstoffanteil wie DGEBA geeignet sind.

Neben additiven phosphororganischen Substanzen oder Harzen und Härtern, die bereits Phosphor enthalten, tendiert die aktuelle Forschung zu oligomeren oder polymeren Flammschutzmitteln aufgrund der niedrigeren Flüchtigkeit und dem geringeren Einfluss auf die Materialeigenschaften des flammgeschützten Materials. Zum Beispiel wurde das in Abbildung 3.12 gezeigte PolyDOPAc^{80,81} entwickelt, das auf der oben beschriebenen niedermolekularen Struktur DOPI basiert und in Hochleistungsepoxydharzen und Kompositen davon getestet wurde.⁹ Ein anderes Beispiel für ein

polymeres Flammschutzmittel, das sogar mit dem Harz präformuliert werden kann, ist HFC-X⁸² (Abbildung 3.12). Andere Trends sind siliziumhaltige Flammschutzmittel und synergistische Flammschutzmittelmischungen.⁶ Phosphorspezies unterschiedlicher chemischer Umgebung zeigen synergistische Wechselwirkungen. Beispielsweise wurde das Atherton-Todd-Reaktionsprodukt aus DOPO und Trihydroxymethylphosphinoxid (THPO) synthetisiert.⁸³ DOPO-THPO wurde in Epoxidharzen (DGEBA/4,4'-Diaminodiphenylmethan (DDM)) getestet und bereits eine Beladung von 0,33 wt% Phosphor reichte für V0-Klassifizierungen in UL94-Tests. Ein polymeres Flammschutzmittel PFR, das unterschiedliche Phosphorspezies enthält und effektiv in Epoxidharzen und Kompositen ist, ist ebenfalls in Abbildung 3.12 gezeigt.⁸⁴

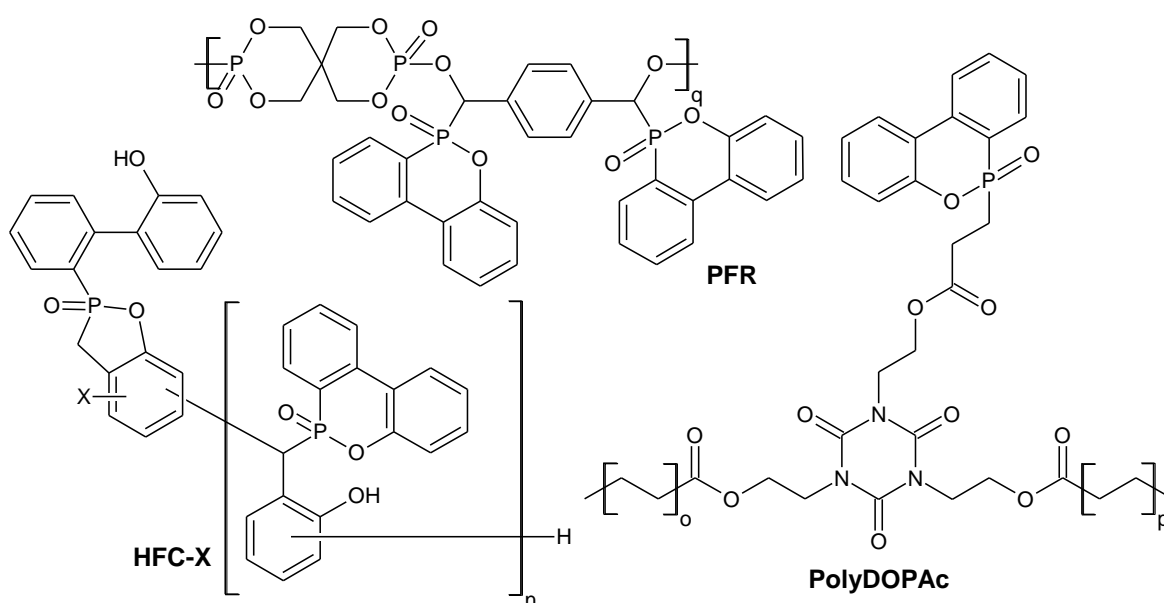


Abbildung 3.12: Chemische Strukturen von PFR, PolyDOPAc und HFC-X als Beispiele für polymere Flammschutzmittel.

Der Synergismus von Phosphor und Stickstoff wird in Phenoxyphosphazenenverbindungen als Flammschutzmittel sichtbar. Diese Verbindungen sind meistens Mischungen aus Poly- und Cyclobisphenoxyphosphazenen. Sie werden neben Anwendungen in Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymeren auch in glasfaserverstärkten Epoxidharzen, wie Leiterplatten, verwendet. Sie sind thermisch und hydrolytisch stabile Verbindungen, die Phosphor und Stickstoff enthalten. Allgemein hängt der Flammschutzmechanismus von dem Phosphazensubstituent und der Matrix ab und kann sowohl in der kondensierten Phase als auch in der Gasphase vorliegen.⁸⁵ Es wird postuliert, dass RDP synergistisch mit Phosphazenen wirkt.⁸⁶

3.5. Abhängigkeit des Brandverhaltens von der Faserverstärkung

Fasertyp und -anteil müssen beim Flammenschutz von faserverstärkten Bauteilen berücksichtigt werden. Während brennbare Fasern signifikant zum Brandverhalten beitragen¹¹, wirken Kohlenstofffasern bis zu einer Temperatur von 600 °C¹² und Glasfasern als inerte Füllstoffe. Sie verdünnen die kondensierte Phase^{13,14} und haben einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Verbrennung durch die Bildung einer Schutzschicht.¹⁵ Wenn die Probe verbrennt, migrieren gasförmige Zersetzungsprodukte durch die Faserlagen und einen eventuell gebildeten *Char* zur Verbrennungsoberfläche. Dieser und andere Transportprozesse sind durch die Schutzschicht gehemmt. Außerdem kann der Verbrennungsprozess durch auftretende Delaminationen unstetig verlaufen, da sich zwischen delaminierten Schichten isolierende Luft oder nicht entzündete Pyrolysegase befinden, was zu einer sehr schnellen und heftigen Verbrennung führt. Es wurde gezeigt, dass bereits eine kleine Erhöhung des Faservolumenanteils von 56% auf 59% in einem kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharz zu einer Erniedrigung der Wärmefreisetzungsrate führt.⁸⁷ Außerdem beeinflussen dimensionelle Parameter wie die Dicke der Probe die Brandeigenschaften.⁸⁸ Eine dickere Probe führt neben einer späteren Entzündung, da die Wärme zunächst in das Material abgeleitet wird⁸⁹, zu einer erhöhten freigesetzten Wärmemenge, wobei die spezifische Wärme, die während der Verbrennung pro Volumeneinheit abgegeben wird, gleich bleibt.⁹⁰

Die Entflammbarkeit einer Probe mit definierter Dicke hängt auch von dem einwirkenden Wärmefluss ab, der im realen Brandfall stark variieren kann. *Cone*-kalorimetrische Messungen⁸⁹ zeigten, dass der Unterschied zwischen thermisch dünnen und thermisch dicken Proben abnimmt, wenn der externe Wärmefluss zunimmt. Dicke Proben (9,5 mm) entzündeten sich weniger schnell als dünne Proben (3 mm) bei einem Wärmefluss von 35 kW·m⁻² oder 50 kW·m⁻², aber bei 75 oder 100 kW·m⁻² verhielten sich beide Proben ähnlich „thermisch dünn“.

Unter anderem Eibl^{91,92} zeigte, dass auch die Faserarchitektur einen Einfluss auf das Brandverhalten hat. Er untersuchte verschiedene kohlenstofffaserverstärkte Komposite und zeigte durch *Cone* Kalorimetrie und der Beobachtung der Temperaturen in verschiedenen Lagen des Komposits, dass die Geschwindigkeit und die Schwere des Brandes von der Faserorientierung von kontinuierlichen Endlosfasern für eine gegebene Harzmatrix abhängen. Bei geringerer Stabilität des Harzes wird erwartet, dass diese Effekte weniger ausgeprägt sind. Gleichzeitig wurde untersucht, wie der Einfluss der Faserorientierung auf die Parameter des Brandverhaltens eines Komposits von Wärmefluss (15 – 80 kW·m⁻²) und Probendicke (0,25 – 8 mm) abhängt. Generell führt eine quasi-isotrope Faserorientierung zu einer schnelleren Entzündung, da bevorzugt Delaminationen stattfinden, aber gleichzeitig auch zu einer effektiveren Verlangsamung der Verbrennungsprozesse als bei einem unidirektionalen Aufbau. Mit zunehmender Probendicke ist dieser Effekt stärker ausgeprägt. Für quasi-isotrope Proben mit ausreichender Dicke wird demnach ein besseres Verhalten im Falle eines Feuers vorhergesagt. Eine zweite Studie zeigt den flammeschützenden Effekt durch Kohlenstofffasern, die so

orientiert sind, dass sie aus der Ebene herausführen. Es wurden Proben mit unterschiedlichen Winkeln der Faserorientierung im Komposit (0° - 90°) untersucht. *Cone*-kalorimetrische Messungen bei 60 kW·m⁻² zeigten, dass mit steigendem Winkel (0°: typisch unidirektionaler Aufbau) der Barriereeffekt der Fasern abnimmt, bis zu einem Winkel von 15°. Höhere Winkel zeigen keine signifikanten Änderungen von Wärmefreisetzungsrate und Flammenschutz durch die Kohlenstofffasern. Die Temperaturerhöhung auf der Unterseite der Probe wurde als Indikator für die Geschwindigkeit der Migration der Pyrolysezone durch die Probe gesehen. Es wurde auch ein Vergleich zwischen Fasergewebe und Fasergelege gezeigt.⁹¹ Für identische Matrixharze und Kohlenstofffasern, liefert das Gewebe eine bessere Verlangsamung der Pyrolyse als das Gelege, wobei aber Delaminationen durch die harzreichen Gebiete zwischen den Faserlagen vereinfacht stattfinden können und so ein ungleichmäßiger Verbrennungsprozess vorliegt. Es wurde somit gezeigt, dass der Einfluss der Faserverstärkung auf die Brandeigenschaften von Epoxidharzen von Parametern wie Fasertyp, Faserarchitektur, Volumenanteilen, Matrixtyp, Additiven und Synergismen oder Antagonismen verschiedener Bestandteile abhängt. Wie später in Kapitel 4.1 gezeigt wird, kommt durch die mögliche Entstehung lungengängiger Kohlenstofffaserfragmente bei Temperaturen oberhalb von 600 °C¹² ein zusätzlicher Gefahrenaspekt hinzu, der berücksichtigt werden muss.

Der Einfluss der Faserverstärkung auf die Brandeigenschaften von halogenfrei flammgeschützten Epoxidharzen wird in der Literatur wenig diskutiert. Die Ergebnisse dieser wenigen Studien zeigten, dass Festphasenaktivität uneffektiv in Kompositen mit hohem Faseranteil (70 wt%) ist. Durch die Faserverstärkung wird das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen stark vergrößert und die Abschirmung durch *Char*bildung ist weniger effektiv (Dochteffekt).^{8,9} Die enthaltenen Fasern sind in der Lage durch Kapillarkräfte Zersetzungsprodukte aus der Pyrolysezone zur Flamme zu befördern, wodurch Polymere schneller zersetzt werden und verbrennen. Die Effektivität der in Abbildung 3.13 gezeigten Flammenschutzmittel DOPP und DOPI und ihre flammeschützenden Mechanismen in Reinharzen und CFKs wurde von Schartel et al.^{8,9} untersucht. DOPP und DOPI basieren auf DOPO-Einheiten, die zu einem sternförmigen Molekül verbunden sind. Als Matrix wurde RTM6 oder DGEBA mit DMDC verwendet. Beide kohlenstofffaserverstärkten Matrices zeigten verbesserte Sauerstoffindizes (*limiting oxygen index*, LOI) im Vergleich zu den Reinharzen. Der LOI ist die minimale Sauerstoffkonzentration eines Sauerstoff-Stickstoff-Gemischs, unter dem die Verbrennung bei den gewählten Prüfbedingungen anhält. Ein Stoff brennt umso besser, je niedriger sein Sauerstoffindex ist. Für RTM6 verbesserte der LOI sich von 25.0% mit 70 wt% Kohlenstofffaserverstärkung auf 33.2%, für DGEBA/DMDC von 20.4% auf 27.0% mit 60 wt% Kohlenstofffaserverstärkung. In UL94 Messungen erreichten Proben ohne Flammenschutzmittel und DEGEBA/DMDC/DOPI mit 2 wt% Phosphoranteil keine Klassifizierung. Die vergleichbare verstärkte Probe erreichte eine V0-Klassifizierung. Allgemein waren die UL94 Klassifizierungen besser für verstärkte Proben als für unverstärkte Proben, sodass alle flammgeschützten kohlenstofffaserverstärkten Proben eine V0-Klassifizierung erreichten. Die Probe RTM6/DOPP erreichte ohne Fasern nur eine V1-

Klassifizierung. Zusammenfassend verringert eine Faserverstärkung für beide Formulierungen das Brandrisiko. *Cone*-kalorimetrische Tests zeigten bei $50 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ eine verzögerte Entzündung für beide Matrixsysteme und es konnten Rückschlüsse auf den Flammenschutzmechanismus der beiden Flammenschutzmittel gezogen werden. Die THR wurde verringert und die Charbildung wurde durch die eingebetteten Fasern unterdrückt. Die Autoren schlussfolgerten, dass in Reinharzproben der Mechanismus in der kondensierten Phase überwiegt, während im verstärkten Material der Gasphasenmechanismus dominiert. Somit hat die Faserverstärkung einen starken Einfluss auf den Flammenschutzmechanismus.

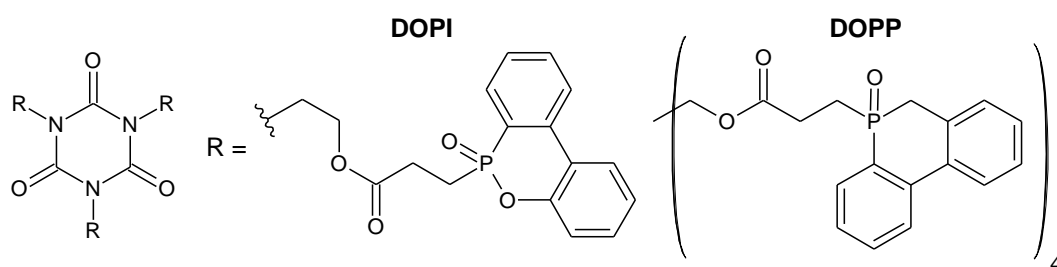


Abbildung 3.13: Chemische Strukturen von DOPI und DOPP im Vergleich.

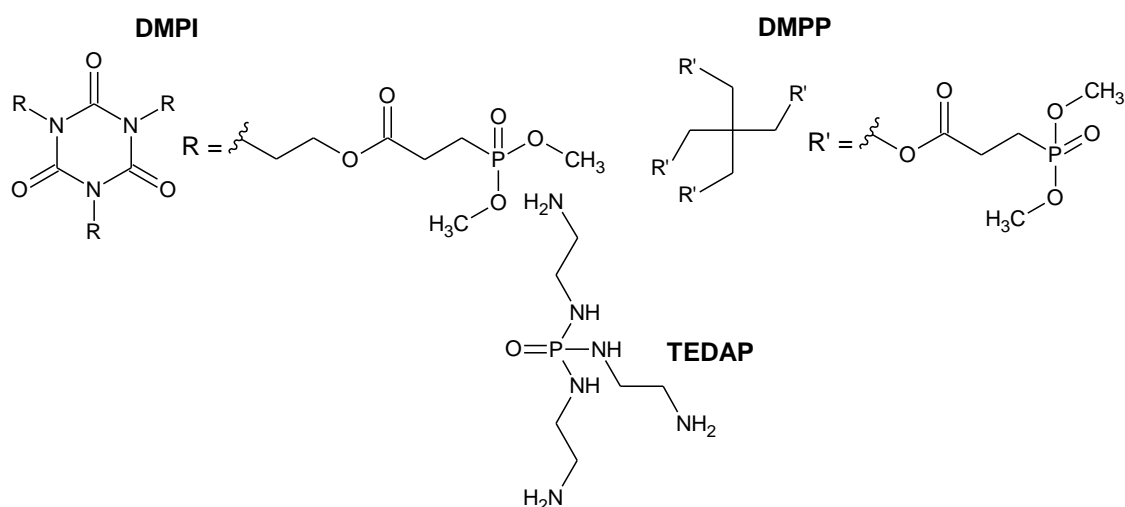


Abbildung 3.14: Chemische Strukturen von DMPI, DMPP und TEDAP.

Müller¹⁶ verwendete DMPI und DMPP (s. Abbildung 3.14) als Flammenschutzmittel, die vor allem in der kondensierten Phase wirken und bestätigte diese Beobachtung. Die Strukturen besitzen große Ähnlichkeit zu DOPP und DOPI, jedoch wurde statt DOPO Dimethylphosphonat eingebaut. Es wurden V0-Klassifizierungen für DGEBA/DMDC-Proben mit DMPI (2 wt% Phosphor) und DMPP (3.2 wt% Phosphor) und für RTM6-Proben mit DMPI (1.5 wt% Phosphor) und DMPP (1.0 wt% Phosphor) erreicht. In diesem Fall führt die Faserverstärkung zu schlechteren UL94-Ergebnissen. Mit 3 wt% Phosphoranteil

in beiden Matrices wurden für die kohlenstofffaserverstärkten Materialien keine UL94-Klassifizierungen erreicht. Zusammengefasst ist Festphasenaktivität uneffektiv in Kompositmaterialien mit hohen Faseranteilen von 70 wt%. Die Oberfläche der kondensierten Phase ist durch die eingebetteten Fasern erhöht, wodurch die Barrierewirkung durch den *Char* nicht effektiv ist.

Der Einfluss von niedrigeren Faseranteilen (40 wt%) auf den Flammschutz von kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzen wurde von Toldy et al.¹⁷ untersucht. Die Autoren verglichen den Flammschutz von aliphatischen und aromatischen Epoxidharzen sowie daraus hergestellten Kompositmaterialien, die durch das phosphorhaltige vernetzende Amin *N,N',N''*-Tris(2-aminoethyl)phosphortriamid (TEDAP, s. Abbildung 3.14) flammgeschützt wurden. Als Epoxidkomponente wurde ein System basierend auf DGEBA mit einem System basierend auf dem Glycidylether von Pentaerythritol verglichen. Nur der LOI der Reinarze wurde durch die Faserverstärkung erhöht. Im Gegensatz zu den Beobachtungen von Schartel et al. wurden der LOI von 31-33% und die V0 Klassifizierungen in UL94-Tests der flammgeschützten Proben nicht durch die Fasern beeinflusst. *Cone*-kalorimetrische Messungen zeigten eine Verzögerung der Entzündung für faserverstärkte Proben und lieferten Daten zur Diskussion des Flammschutzmechanismus. Die Kohlenstofffasern neigen dazu, die Wirkung der Flammschutzmittel in der kondensierten Phase oder Intumeszenz zu behindern und nur die Wirkung in der Gasphase bleibt übrig. Diese Beobachtungen bestätigen, dass eine Kohlenstofffaserverstärkung die Effizienz von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln, die in der kondensierten Phase wirken, verringert.

Auch Glasfasern werden häufig als Verstärkung in Epoxidharzen verwendet. Becker et al.⁹³ untersuchten den flammschützenden Effekt von LDH (*intercalated layered double hydroxides*) in einer DGEBA/Triethylentetramin-Formulierung und in darauf basierenden glasfaserverstärkten Proben. LDH sind Nanofüllstoffe, die auch als Hydrotalcit-basierte Verbindungen oder anionische Tone bekannt sind. Insgesamt wird die flammschützende Wirkung von LDH durch Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser hervorgerufen sowie durch den Metalloxidrückstand. Horizontale UL94-Messungen zeigten eine Verringerung der Brandrate, wenn eine Glasfaserverstärkung vorliegt. Insgesamt war nur ein sehr kleiner Einfluss der Glasfaserverstärkung auf das Brandverhalten von nicht flammgeschützten und flammgeschützten Proben zu beobachten, da keine Änderung der UL94-Klassifizierungen beobachtet wurde.

Der Einfluss der Faserverstärkung auf die Brandeigenschaften von Epoxidharz-basierenden Kompositmaterialien ist nicht vollständig untersucht. Die diskutierten Untersuchungen zeigten, dass der Einfluss von einer Vielzahl an Parametern abhängig ist. Der Typ und der Anteil der Fasern, der strukturelle Aufbau der Matrixkomponenten und das Flammschutzmittel selbst interagieren in einer komplexen Weise, sodass Vorhersagen nur gemacht werden können, wenn ein ähnliches System betrachtet wird. Durch Einbeziehung der genannten Untersuchungen kann resümiert werden, dass

Gasphasenaktivität von Flammschutzmittel im Allgemeinen effektiver in Kompositmaterialien ist als *Char*bildner oder intumeszierende Flammschutzmittel.

4. Abbau von Kohlenstofffasern beim Brand

Kohlenstofffaserverstärkte Kunststoffe, die in Flugzeugen, Fahrzeugen und Schiffen verwendet werden, haben nach einigen Pannen und Unfällen ein besonderes Interesse hervorgerufen, weil der zusätzliche Aspekt der Entstehung von lungengängigen Faserbruchstücken als zusätzlicher Gefährdungsaspekt entdeckt wurde.⁹⁴⁻⁹⁷ Besonders Rettungshelfer oder Personen, die bei oder nach dem Brand mit dem belasteten Material in Berührung kommen, sind gefährdet. Bisher wird als Erstmaßnahme ein Wassersprühnebel vorgeschlagen und ein Faserbindelack kann eingesetzt werden. Beim Hantieren mit den behandelten Materialien werden jedoch weiterhin Fragmente freigesetzt, da der Lack nur auf der Oberfläche wirkt.¹⁹ Ein weiteres Risiko, das so nicht verhindert werden kann, ist die Freisetzung der Fragmente während der Verbrennung durch die Luft. Die aktuelle Forschung und diese Arbeit beschäftigen sich daher mit einem Faserschutz, der in-situ während der Verbrennung entstehen soll, sodass bereits die Fragmentbildung verhindert wird.

4.1. Entstehung lungengängiger Faserbruchstücke

Die verschiedenen Typen von Kohlenstofffasern bestehen aus mindestens 90% Kohlenstoff, was sie besonders oxidationsanfällig macht.^{24,26,98} Eibl¹² beobachtete bereits innerhalb von Minuten eine signifikante Oxidationsreaktion ab etwa 600 °C in Luft. Dies kann durch die Heizrate und die Sauerstoffkonzentration beeinflusst werden. Der thermo-oxidative Vorgang zeigt sich in der kontinuierlichen Reduktion des Faserdurchmessers und die Bildung von Löchern in der Faser, die zu einer porösen Struktur und somit zu einer starken Schädigung der Faserstruktur führt. In Abbildung 4.1 ist die beginnende Lochbildung und die Reduktion des Faserdurchmessers an Kohlenstofffasern gezeigt.

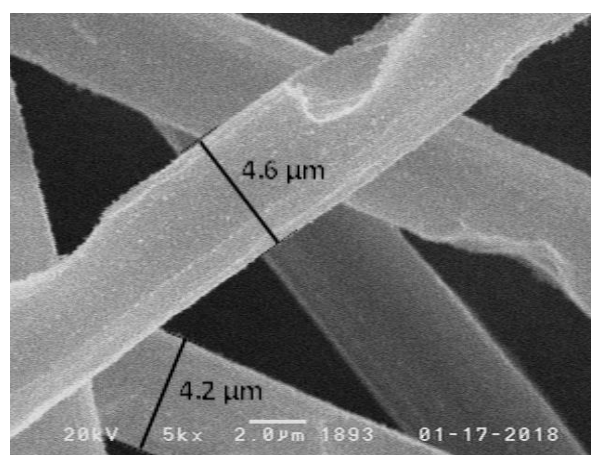


Abbildung 4.1: REM-Bild von Kohlenstofffasern nach thermischer Bestrahlung von Faserverbundmaterial ($60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 1200 s), der Durchmesser unbehandelter Fasern betrug $7,3 \text{ µm}$.

Laut Angaben der Welt-Gesundheits-Organisation (*world health organization*, WHO) sind Faserbruchstücke lungengängig, wenn ihr Durchmesser weniger als $3\text{ }\mu\text{m}$ beträgt, sie länger als $5\text{ }\mu\text{m}$ sind und ihr Längen- zu Durchmesser-Verhältnis größer ist als 3.²⁵ Fasern mit diesen Dimensionen sind dünn genug um in die Lungenbläschen einzudringen, aber zu lang um wieder ausgeschieden oder ausgeatmet zu werden. Kommerzielle Fasern sind unbehandelt kein Risiko, da sie dicker als $5\text{ }\mu\text{m}$ sind. Es wurde herausgefunden, dass ein geringerer Ursprungsdurchmesser dazu führt, dass der kritische Durchmesser schneller und bereits bei niedrigeren Temperaturen erreicht wird, da die Fasern leichter brechen, und der Fasertyp (*high tensile* oder *intermediate modulus*) nur eine untergeordnete Rolle spielt.¹² Kritische Temperaturen werden bei herkömmlichen Bränden nicht erreicht. Es muss eine externe Wärmebelastung wie beispielsweise ein Treibstoffbrand vorliegen. Kritische Faserkonzentrationen wurden bei einem großskaligen Test und bei der Bergung eines Flugschreibers gemessen, siehe Kapitel 1.^{18,19}

Durch diesen Effekt kommt zusätzlich zu Rauch und giftigen Gasen noch ein weiterer Gefahrenaspekt hinzu, da Fragmente scharf genug sein können die menschliche Haut zu durchdringen oder klein genug um sie einzuatmen und eventuell Krebs zu erzeugen.

4.2. Prinzipien für den Schutz der Fasern

Flammschutzmittel, die gleichzeitig einen Faserschutz bewirken sollen, dürfen bei Temperaturen unterhalb von $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ nicht bereits zersetzt sein. Bisher sind wenige Arbeiten zum Schutz der Fasern beim Abbrand eines kohlenstofffaserverstärkten Epoxidharzes durchgeführt worden.

4.2.1. Zinkborat, Aluminiumhydroxid und Magnesiumdihydroxid

Es wurden Aluminiumhydroxid ($\text{Al}(\text{OH})_3$), Magnesiumdihydroxid ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) und Zinkborat (bspw. $2\text{ ZnO} \cdot 3\text{ B}_2\text{O}_3$) als kommerzielle Flammschutzmittel in die Harzmatrix (RTM6) von Faserverbundmaterialien eingearbeitet und der Einfluss auf die Zersetzung der Kohlenstofffasern (G0939, Hexcel) untersucht.¹² Dabei wurde festgestellt, dass die Metallhydroxide in der Matrix nur begrenzten Faserschutz liefern, während Zinkborat weitestgehend unabhängig von dem Anteil in der Matrix zu höheren Faserdurchmessern nach der Bestrahlung unter dem *Cone* Strahler führt. Die in der Literatur¹² im Rasterelektronenmikroskop bestimmten mittleren Faserdurchmesser nach einer Bestrahlung der Proben bei $60\text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ sind in Abbildung 4.2 in Abhängigkeit von Flammschutzmittelgehalt in der Matrix und Flammschutzmittel dargestellt. Zinkborat wirkt bei Temperaturen bis $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ vergleichbar zu den Hydroxiden durch endotherme Reaktion, liefert aber gleichzeitig eine schützende Schicht auf den Fasern. Diese borhaltige Schicht konnte durch Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Röntgenanalyse sichtbar gemacht werden. Der Nachteil dieser Flammschutzmittel ist die Unlöslichkeit der Materialien im Harz, wodurch die Formulierungen nicht für Infusionsprozesse geeignet sind.

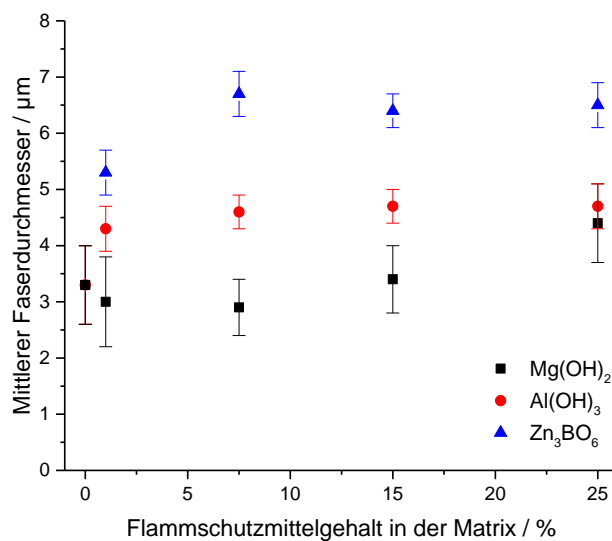


Abbildung 4.2: Mittlerer Faserdurchmesser von Kohlenstofffasern nach 20 min Bestrahlung bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ in Abhängigkeit von Art und Gehalt an Flammschutzmittel in der Matrix. Die Werte wurden der Literatur entnommen.¹²

4.2.2. Faserdetektion mittels REM und EDX

Rasterelektronenmikroskopie (REM) wird als bildgebende Methode dazu verwendet, den mittleren Faserdurchmesser der behandelten Fasern zu bestimmen. Die Probe wird mit einem Strahl hochenergetischer Elektronen abgerastert und wechselwirkt mit den Elektronen. Diese Wechselwirkungen und Effekte werden detektiert und in ein Bild umgewandelt. Im REM werden die zurückgestreuten Elektronen und Sekundärelektronen detektiert. Die Anzahl zurückgestreuter Elektronen variiert mit der Ordnungszahl des Atoms. Je höher diese ist, desto mehr Elektronen werden gestreut.

Die energiedispersive Röntgenanalyse (EDX) nutzt die von durch den Elektronenstrahl angeregten Atomen ausgesendete Röntgenstrahlung, die frei wird, wenn die Atome wieder in den Grundzustand übergehen. Über ein Spektrometer werden die elementspezifischen Linienspektren aufgenommen und so kann die Elementverteilung auf der Oberfläche bestimmt werden.

5. Motivation und Zielsetzung

Kohlenstoffaserverstärkte Epoxidharze sind beim Thema Leichtbau aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Ein wichtiger Aspekt bei der Formulierung ist der angepasste Flammenschutz des Bauteils. Neben Rauch und toxischen Gasen können bei Temperaturen über 600 °C auch Faserfragmente freigesetzt werden, die nach den Angaben der Weltgesundheitsorganisation lungengängig sind und Krebs erzeugen können. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, ein Hochleistungsepoxydharz im Reinharz und im Verbundmaterial flammeschützend auszurüsten und den Abbau der Fasern zu verhindern oder ausreichend zu verlangsamen. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die folgenden Aspekte gelegt. Beim Flammenschutz faserverstärkter Bauteile, die mittels Injektionsverfahren hergestellt werden, ist es wichtig, dass ein zugegebenes Flammenschutzmittel homogen mit der Matrix mischbar ist oder Flammschutzpartikel einen bestimmten Durchmesser ($< 100 \mu\text{m}$) nicht überschreiten und mit dem Harz eine stabile Suspension bilden. Die Effizienz und der Flammenschutzmechanismus verschiedener Flammenschutzmittel hängen von der Matrix, der Faserverstärkung, dem Flammenschutzmittelgehalt und der Struktur des Flammenschutzmittels selbst ab. Die Flammenschutzmechanismen reichen von Gasphasenaktivität über Aktivität in der kondensierten Phase bis zur Intumeszenz. Durch eine inerte Faserverstärkung wird die Oberfläche des Matrixmaterials größer, weshalb dort gasphasenaktive Flammenschutzmittel besonders effektiv sind. Im unverstärkten Bulkmaterial hingegen ist eine sich ausbildende Barrierschicht durch Aktivität der Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase effizient. Um die Faser vor der Oxidation im Brandfall bei hohen Temperaturen zu schützen wird in dieser Arbeit ebenfalls eine Barrierschicht vorgesehen, die entweder vor der Verarbeitung unter Berücksichtigung der Faser-Matrix-Anbindung auf das Fasermaterial aufgetragen wird oder in-situ während des Verbrennens der Matrix entsteht. So müssen im faserverstärkten Material der Flammenschutz durch gasphasenaktive Spezies und der Faserschutz durch Spezies mit Aktivität in der kondensierten Phase kombiniert werden. Zur Lösung dieser Aufgabe wurden in dieser Arbeit verschiedene polymere oder reaktive, phosphorhaltige und/oder siliziumhaltige Flammenschutzmittel getestet und teilweise neu entwickelt. Polymere Flammenschutzmittel neigen im Gegensatz zu niedermolekularen Flammenschutzmitteln weniger zu Weichmachereffekten, der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Materials und zu *Leaching* (Migration an die Kunststoffoberfläche), sofern sie mit der Matrix mischbar sind. *Leaching* kann auch durch reaktive Flammenschutzmittel verhindert werden, die in das Netzwerk eingebunden werden. In dieser Arbeit sollen diese mit mindestens zwei reaktiven Gruppen eingebunden werden um die Netzwerkdichte nicht signifikant zu verringern. Phosphorhaltige Flammenschutzmittel sind Gegenstand der aktuellen Forschung, da sie vielseitig anwendbar sind. Sie können auf vielfältige Weise funktionalisiert werden, synergistisch wirken und agieren je nach chemischer Umgebung unterschiedlich im Hinblick auf den Flammenschutzmechanismus. So kann für jedes System ein angepasstes Flammenschutzmittel entwickelt werden.

6. Halogenfreier Flammschutz von unverstärkten und faserverstärkten Epoxidharzen

Um einen Zusammenhang zwischen Flammschutz und Faserschutz herzustellen, wurde zunächst der Einfluss verschiedener Flammschutzmittel auf die Brandeigenschaften von unverstärkten und faserverstärkten Epoxidharzen getestet. Basierend auf den Ergebnissen für literaturbekannte Flammschutzmittel wurden neue Flammschutzmittel synthetisiert und in die Untersuchungen einbezogen.

6.1. Vergleich von Phosphorverbindungen mit unterschiedlicher chemischer Umgebung

Da die flammhemmenden Eigenschaften von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln unter anderem von der chemischen Umgebung des Phosphors abhängen, wurden die Wirkung der in Abbildung 6.1 dargestellten phosphorhaltigen Flammschutzmittel im Epoxidharz und Faserverbund (CFK) verglichen. SPB®100 (Hebron S.A.) ist eine Mischung aus oligomeren und zyklischen Phenoxyphosphazenen und hat einen Phosphoranteil von 13,4%. Bei HFC-X (DIC Corporation) handelt es sich um den Novolak aus dem kondensierten Addukt aus DOPO und Salicylaldehyd, mit einem Phosphoranteil von 9,7%. Und oligomeres RDP (Aflammit®PLF280, THOR Group Ltd.) mit einem Phosphoranteil von etwa 12,5% wurde ebenfalls getestet. So können die hervorgerufene Wirkung von Phosphazenen, Phosphinaten und Phosphaten verglichen werden. Als Harzmatrix wurde das bereits gezeigte HexFlow® RTM6 verwendet, das für die Herstellung von CFK mit HexForce® G0939 (Hexcel Composites GmbH) Kohlenstofffasergewebe verstärkt wurde. Die ausgewählten Substanzen konnten alle homogen mit der Matrix verarbeitet werden. Bei RDP handelt es sich um ein flüssiges Flammschutzmittel, SPB100 schmilzt unterhalb der Verarbeitungstemperatur des Harzes und HFC-X reagiert über die freien OH-Gruppen in das Harz ein.

Die thermische Stabilität der einzelnen Flammschutzmittel wurde in Luft und Stickstoffatmosphäre mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) bestimmt. Die Kurven sind in Abbildung 6.2 für Stickstoff und Luft dargestellt. Tabelle 6.1 fasst wichtige Kennwerte wie die Temperatur bei der höchsten Massenverlustrate, die Temperaturen bei $T_{99\%}$ bei 1% und $T_{95\%}$ bei 5% Massenverlust sowie den Rückstand zusammen. Nur bei HFC-X sind Unterschiede zwischen der Messung in Stickstoff und in Luft zu erkennen. Dies deutet darauf hin, dass SPB100 und RDP ab etwa 250 °C nahezu unzersetzt in die Gasatmosphäre übergehen. HFC-X ist weniger flüchtig und wird in Luft über mehrere Zwischenstufen zersetzt und der Rückstand (14%) ist durch Oxidation größer als in Stickstoff (8%).

Zusätzlich wurden Py-GC/MS-Messungen der Reinsubstanzen durchgeführt um die Fragmente zu identifizieren, die bei der Pyrolyse dieser Verbindungen entstehen. In Abbildung 6.3 sind die erhaltenen Chromatogramme mit wichtigen identifizierten Fragmentstrukturen dargestellt. In rot ist jeweils das Chromatogramm für die detektierte Massenzahl $m/z=47$ dargestellt, die für im Massenspektrometer entstehende PO-Fragmente steht und somit anzeigt, wenn die Fragmente, die in der Pyrolyse entstehen,

phosphorhaltig sind. Für SPB100 werden hauptsächlich Phenol- und Anilinderivate detektiert. Für HFC-X werden ebenfalls Phenolderivate detektiert, aber auch ein großer Anteil an Biphenylderivaten sowie DOPO selbst. Die Biphenylderivate erklären den erhöhten Rückstand in der TGA-Messung von HFC-X, da sie ausgeprägte aromatische Strukturen bilden können. RDP zeigt die Fragmente der monomeren Untereinheit sowie Phenolderivate. Die Beobachtungen decken sich mit den TGA-Ergebnissen, dass SPB100 und RDP hauptsächlich unzersetzt in die Gasphase übergehen, solange keine Matrix anwesend ist. Nur HFC-X zeigt eine Vielzahl an Peaks im Chromatogramm.

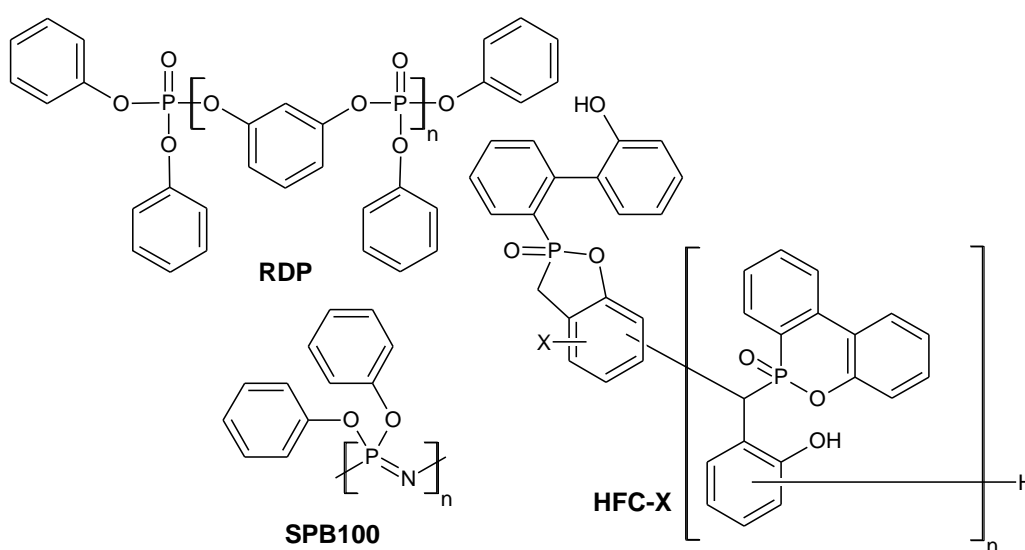


Abbildung 6.1: Strukturen der zu vergleichenden phosphorhaltigen Flammschutzmittel RDP, SPB100 und HFC-X.

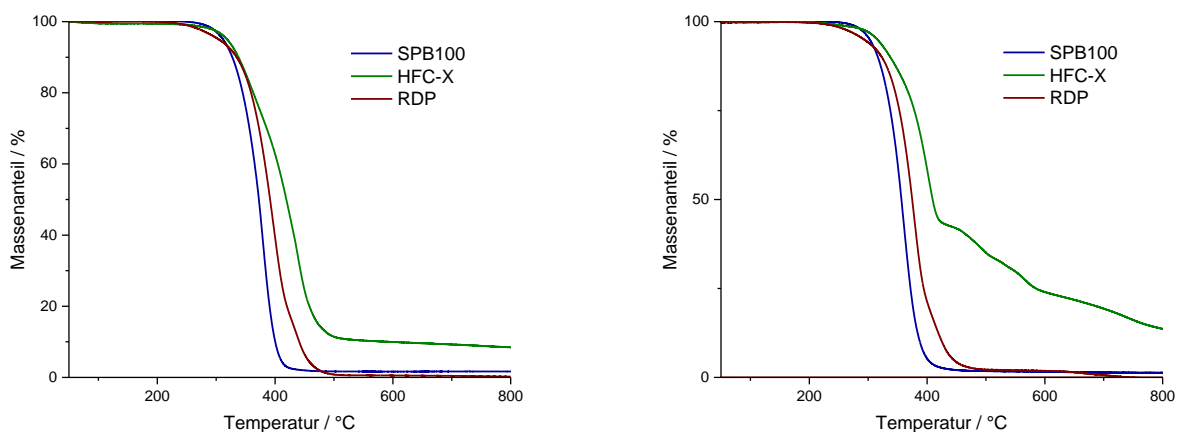


Abbildung 6.2: TGA-Ergebnisse von den kommerziellen Flammschutzmitteln SPB100, HFC-X und RDP in Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Tabelle 6.1: TGA-Ergebnisse von SPB100, HFC-X und RDP in Stickstoff oder Luft.

Probe	T_{Max} / °C	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	Rückstand / %
SPB100, N ₂	379	281	312	2 (800 °C)
HFC-X, N ₂	438	234	317	8 (800 °C)
RDP, N ₂	397	249	304	0 (800 °C)
SPB100, Luft	360	280	304	1 (800 °C)
HFC-X, Luft	I 402 II 487 III 567	236	314	14 (800 °C)
RDP, Luft	379	234	292	0 (800 °C)

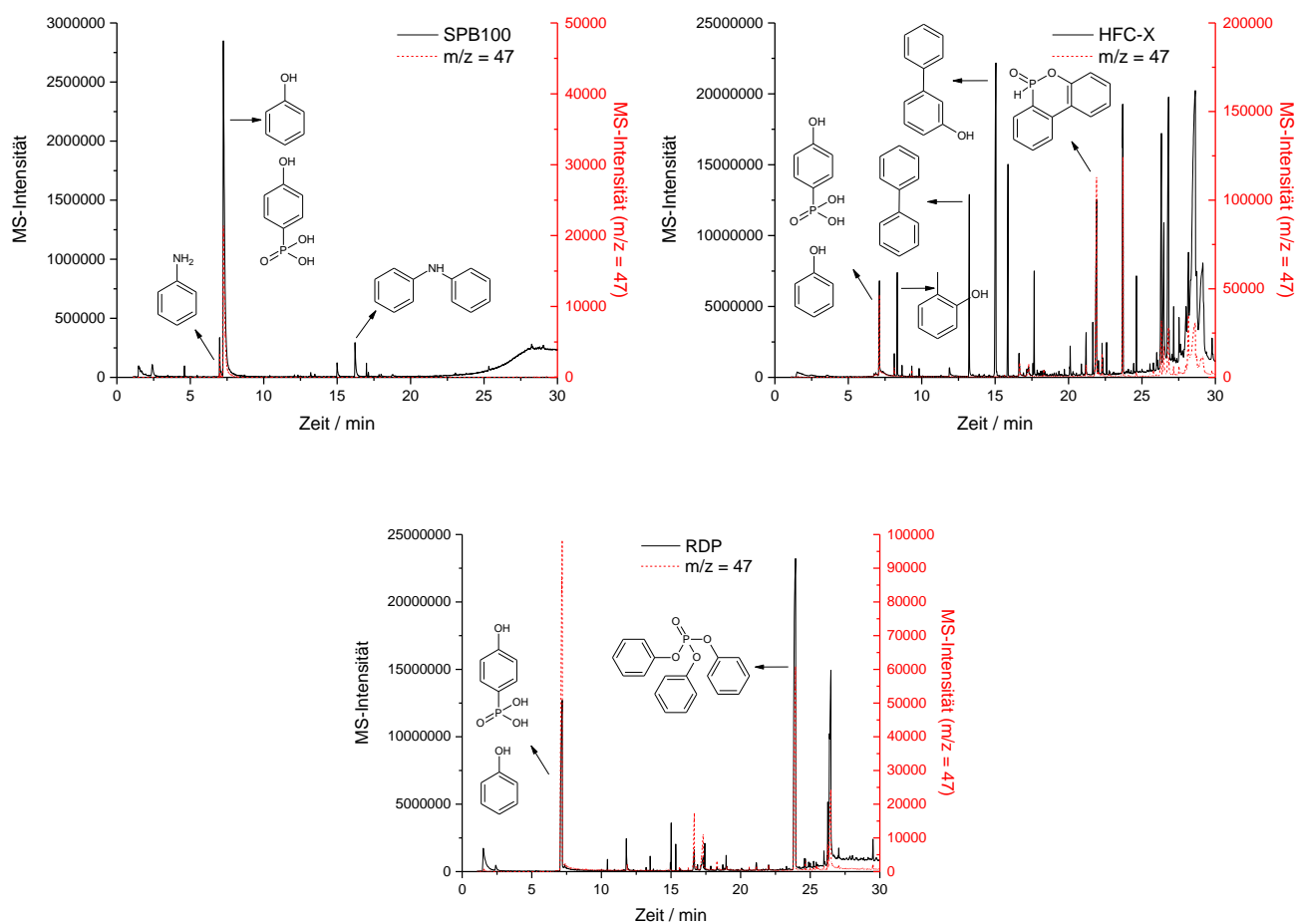


Abbildung 6.3: Py-GC/MS-Ergebnisse von den Reinsubstanzen SPB100, HFC-X und RDP.

Von Proben mit einem Massenanteil von 10% Flammschutzmittel in RTM6 wurden DMA und TGA Messungen durchgeführt. Die Glasübergangstemperaturen T_g , die über das Maximum des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ bestimmt wurden, sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst. Das flüssige RDP erniedrigt im Vergleich zu reinem RTM6 die Glasübergangstemperatur um 25 °C. SPB100 erniedrigt die Glasübergangstemperatur um 16 °C und HFC-X um 10 °C, was im Vergleich zur Literatur^{8,10} nur einer

geringen Änderung entspricht. Das flüssige, oligomere RDP besitzt somit den größten Weichmachereffekt, anschließend folgt SPB100 mit zyklischen/oligomeren Strukturen mit einem niedrigeren Effekt. HFC-X hingegen ist Teil des Netzwerks und hat den geringsten Effekt.

Tabelle 6.2: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit kommerziellen Flammschutzmitteln.

Probe	$T_g(\text{Max}(\tan(\delta)))/\text{ }^{\circ}\text{C}$
RTM6	215
+ 5% RDP	210
+ 7,5% RDP	199
+ 10% RDP	190
+ 5% SPB100	208
+ 10% SPB100	199
+ 15% SPB100	191
+ 10% HFC-X	205

Abbildung 6.4 zeigt die TGA-Kurven flammgeschützter Proben, die unter Stickstoffatmosphäre (links) und unter Luft (rechts) gemessen wurden. Die Werte für 1% Massenverlust, 5% Massenverlust, Maximum der Massenverlustrate und die Rückstände bei 800 °C sowie bei Zwischenstufen sind in Tabelle 6.3 zusammengefasst. In Stickstoff sind einstufige Prozesse zu erkennen, während in Luft zweistufige Zersetzungsprozesse stattfinden.

Unter Stickstoffatmosphäre wird der Zersetzungsbeginn ($T_{99\%}$, $T_{95\%}$) der Harzformulierung durch alle untersuchten Flammschutzmittel herabgesetzt. Dies bedeutet, dass die flammerschützende Wirkung wie gewünscht vor der Zersetzung der gesamten Matrix eintritt. Ein erhöhter Rückstand der flammgeschützten Proben zeigt die bevorzugte Bildung eines *Chars*. Der Rückstand ist mit 23% am höchsten für RDP und größer als die Summe aus RTM6-Rückstand und inkorporiertem Flammschutzmittel. Der hohe Rückstand zeigt den starken *char*bildenden Effekt von RDP in RTM6 durch die Bildung von Polyphosphorsäure und der Katalyse der Carbonifizierung der Harzmatrix.^{99,100} Diese Schicht bildet eine effektive Barriere während der Verbrennung des Materials.

Das vereinfachte Zersetzungsmodell von Rose et al.^{101,102} geht von drei Zersetzungsstufen für Epoxidharze in Luft aus. Ein unausgeprägter erster Schritt wird durch die Dehydratisierung verursacht, die zu einer feuchtigkeitsfreien Probe führt. Dieser Schritt ist nicht sichtbar in den durchgeführten Messungen. Wie später in Kapitel 8.4.3 gezeigt wird, ist die Wasseraufnahme für RTM6-Proben gering. In einem Temperaturbereich von 300 °C bis 450 °C findet die Zersetzung in stabilen *Char* und verschiedene flüchtige, gasförmige Stoffe statt. Die dritte Reaktion findet oberhalb von 450 °C statt und

ist verantwortlich für die weitere Zersetzung des *Chars*. Für die Proben RTM6 und RTM6 mit 10% SPB100 werden mehr flüchtige Stoffe in der ersten Stufe frei, wodurch weniger Rückstand zwischen erstem und zweitem Schritt entsteht, was auf Gasphasenaktivität für SPB100 in RTM6 hindeutet.

Tabelle 6.3: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit kommerziellen Flammschutzmitteln.

Probe	T _{Max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
RTM6, N ₂	379	265	341	9 (800 °C)
+ 10% SPB100, N ₂	379	254	323	15 (800 °C)
+ 10% HFC-X, N ₂	345	261	307	20 (800 °C)
+ 10% RDP, N ₂	346	240	297	23 (800 °C)
RTM6, Luft	I 369 II 572	229	331	33 (492 °C) 0 (800 °C)
+ 10% SPB100, Luft	I 377 II 543	264	325	39 (465 °C) 3 (800 °C)
+ 10% HFC-X, Luft	I 365 II 545	237	309	49 (432 °C) 2 (800 °C)
+ 10% RDP, Luft	I 350 II 555	232	292	53 (416 °C) 3 (800 °C)

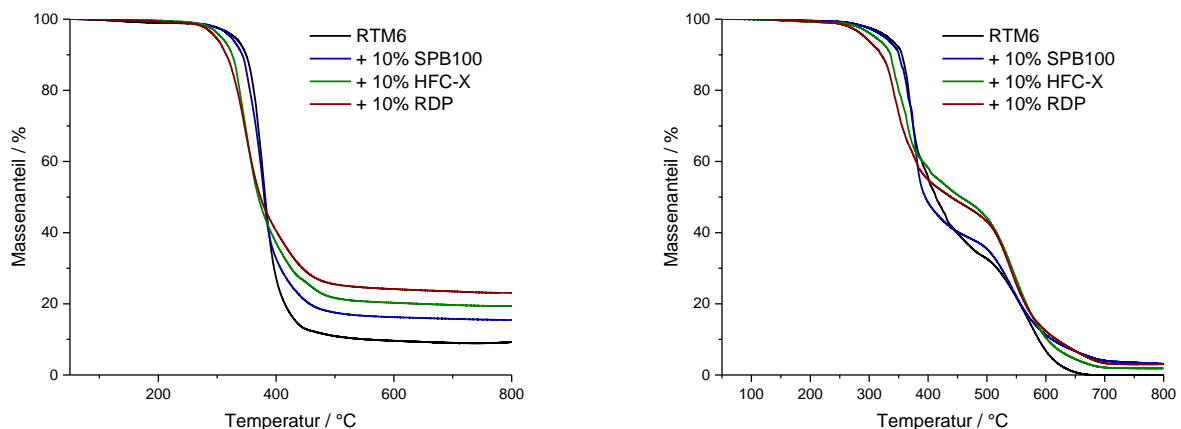


Abbildung 6.4: TGA-Ergebnisse von kommerziellen Flammschutzmitteln in RTM6 unter Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Die flammschützenden Eigenschaften wurden zunächst mittels UL94 getestet. Während Prüfstäbe von RTM6 ohne Flammschutzmittel bis zur Halterung abbrennen (n.b.: nicht bestanden), reichen alle getesteten Flammschutzmittelkonzentrationen bis auf 5% HFC-X für Klassifizierungen aus, siehe Tabelle 6.4. Die besten Ergebnisse liefern SPB100 und RDP, bei diesen Flammschutzmitteln reicht eine Beladung von 7,5% für V0-Klassifizierungen. HFC-X erreicht erst bei einer Beladung von 10% eine V0-Klassifizierung. Die verstärkenden Fasern wirken bei diesen Temperaturen als inertes Füllmaterial, wodurch auch die Probe ohne Flammschutzmittel bereits V0-Klassifizierung erreicht. In der Literatur⁹ wird mit vergleichbaren Proben von 3 mm Dicke keine Klassifizierung erreicht.

Tabelle 6.4: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.

Probe	Mittlere t_{1+2} pro Probe in s	UL94V-Klassifizierung
RTM6	Abbrand bis Probenhalter	n.b.
+ 15 wt% SPB100	0	V0
+ 10 wt% SPB100	3	V0
+ 7,5 wt% SPB100	4	V0
+ 5 wt% SPB100	20	V1
+ 3 wt% SPB100	66	n.b.
+ 15 wt% HFC-X	2	V0
+ 10 wt% HFC-X	3	V0
+ 7,5 wt% HFC-X	15	V1
+ 5 wt% HFC-X	33	n.b.
+ 15 wt% RDP	0	V0
+ 10 wt% RDP	0	V0
+ 7,5 wt% RDP	7	V0
+ 5 wt% RDP	9	V1
+ CF	0	V0
+ CF + 10 wt% SPB100	0	V0
+ CF + 10 wt% HFC-X	0	V0
+ CF + 10 wt% RDP	0	V0

Unter erzwungenen Bedingungen wurden unverstärkte Proben mit einer Dicke von 4 mm bei einem Wärmefluss von $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ in einem *Cone*-Kalorimeter verbrannt. Dieser Wärmefluss ist besonders dazu geeignet, die Brandeigenschaften zu bestimmen. Für faserverstärkte Proben einer Dicke von 2 mm wurden $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ verwendet um innerhalb von 20 min den Faserabbau quantifizieren zu können (s. Kapitel 8.2). Die HRR-Kurven sind in Abbildung 6.5 gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Wichtige Werte wie t_{ti} , pHRR, THR, MARHE und TSR sind in Tabelle 6.5 zusammengefasst. Für 2 mm dicke Proben wurde ein Testende von 300 s definiert und für Proben mit 4 mm Dicke ein Testende von 500 s, zur Auswertung der Summenparameter. Da der verwendete Prozess zur Herstellung der Faserverbundproben zu unterschiedlichen Faservolumenanteilen führt, wird in der Tabelle zusätzlich die Größe X eingeführt, die den Massenanteil von brennbarem Material (entsprechend der Matrix) an der Gesamtprobenmasse angibt. Die TSR und die THR werden jeweils auf diesen Faktor normiert. Das Brandverhalten von reinem RTM6 ist durch einen scharfen Peak in der HRR-Kurve gekennzeichnet, was typisch ist für eine schnelle, kontinuierliche Verbrennung. Für flammgeschützte Proben unterscheidet sich der Verlauf der HRR. In diesen Fällen ist die HRR zunächst niedriger direkt nach der Entzündung der Probe und führt zu einem Peak zu einer vergleichbaren Brennzeit wie bei der

nichtflammschutzten Probe. Die Zugabe von Flammschutzmitteln führt zu niedrigeren t_{ti} , aber vor allem auch zu niedrigeren pHRR, THR und MARHE-Werten. Die pHRR wird am meisten für die Probe mit 10% SPB100 (um 51%) erniedrigt. Im Besonderen führt die Zugabe von RDP zu einer Abnahme der HRR direkt nach der Entzündung der Probe, was essenziell für die folgende Verbrennung ist, da sie ein Zeichen für die Entstehung von schützendem *Char* ist.¹⁰³ Ein optischer Vergleich der Proben zeigte für SPB100 in RTM6 ein starkes Aufblähen des Rückstandes und somit Intumeszenz.

Die Faserverstärkung führt zu signifikanten Unterschieden in den HRR-Kurven im Vergleich zu unverstärktem Material. Es finden Delaminationen statt, die durch scharfe Peaks kurz nach der Entzündung der Probe angezeigt werden. Einzelne Faserlagen lösen sich von der restlichen Probe und verbrennen schnell und stark durch Gas als Hitzebarriere zwischen den Lagen, womit die entstehende Verbrennungswärme und der Wärmefluss durch den *Cone*-Strahler nicht mehr in die Probe abgeleitet werden können. Dieser Prozess wird durch die Zugabe von Flammschutzmitteln unterdrückt, was zu weniger scharfen Peaks in den HRR-Kurven führt. Die Faserverstärkung reduziert pHRR, THR, MARHE und TSR. Die relativen Änderungen, die durch die Flammschutzmittel erreicht werden, sind vergleichbar zu den Ergebnissen der unverstärkten Proben.

Der $THR \cdot ML^{-1}$ -Wert, der ebenfalls in Tabelle 6.5 für alle Proben angegeben ist, gibt Informationen zum Flammschutzmechanismus. Er steht für die gesamte freigewordene Wärme pro Masse, die als gasförmige Produkte in die Gasphase übergegangen ist.¹⁰³ Je kleiner dieser Wert im Vergleich zu der nicht flammgeschützten Probe ist (unverstärkt: $2,25 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ | verstärkt: $2,51 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$), desto mehr liegt während der Verbrennung Aktivität in der Gasphase vor. RDP wirkt hauptsächlich in der kondensierten Phase (unverstärkt: $2,22 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ | verstärkt: $2,40 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$), was durch einen hohen Rückstand der unverstärkten Probe (37%) und der niedrigen $TSR \cdot X^{-1}$ von $2704 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ bestätigt wird. SPB100 und HFC-X zeigen eine ausgeprägte Gasphasenaktivität mit $1,71 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ oder $2,18 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ (verstärkt) und $1,88 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ oder $2,01 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ (verstärkt).

Insgesamt ist der gebildete Rauch für flammgeschützte Faserverbundmaterialien höher als für nicht flammgeschützte Proben.

Den besten Flammschutz der drei hier untersuchten Flammschutzmittel lieferte sowohl im Faserverbundmaterial als auch im Reinharz das intumeszierende SPB100. Die Intumeszenz wird im Faserverbund zwar unterdrückt, aber der entstehende Rückstand sowie die gasphasenaktiven flüchtigen Produkte reichen für einen effizienten Flammschutz aus.

Py-GC/MS-Messungen in RTM6 zeigten keine signifikanten Unterschiede zu den Summen der Chromatogramme von RTM6 und den Reinsubstanzen.

Tabelle 6.5: Zusammenfassung der *Cone*-kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten RTM6-Proben mit phosphorhaltigen Flammenschutzmitteln mit unterschiedlicher chemischer Umgebung des Phosphors.

Probe	tti in s	pHRR in kW·m ⁻²	THR·X ⁻¹ in MJ·m ⁻²	MARHE in kW·m ⁻²	TSR·X ⁻¹ in m ² ·m ⁻²	THR·ML ⁻¹ in MJ·m ⁻² ·g ⁻¹	Rückstand in %	X
RTM6	94 ± 1	1715 ± 58	104 ± 1	550 ± 6	5601 ± 31	2,25	4 ± 2	1
+ 10% RDP	82 ± 3	1479 ± 284	77 ± 5	373 ± 11	2704 ± 148	2,22	37 ± 1	1
+ 10% SPB100	85 ± 1	882 ± 35	76 ± 1	362 ± 5	6441 ± 198	1,71	12 ± 1	1
+ 10% HFC-X	79 ± 1	1331 ± 8	82 ± 1	430 ± 8	5563 ± 236	1,88	14 ± 1	1
+ CF	31 ± 2	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3763 ± 165	2,51	59 ± 1	0,43
+ 10% RDP + CF	30 ± 1	452 ± 26	67 ± 3	230 ± 15	4465 ± 443	2,40	60 ± 1	0,46
+ 10% SPB100 + CF	30 ± 0	413 ± 28	59 ± 2	194 ± 18	4978 ± 309	2,18	61 ± 3	0,45
+ 10% HFC-X + CF	30 ± 1	428 ± 45	65 ± 4	229 ± 20	5193 ± 411	2,01	54 ± 2	0,53

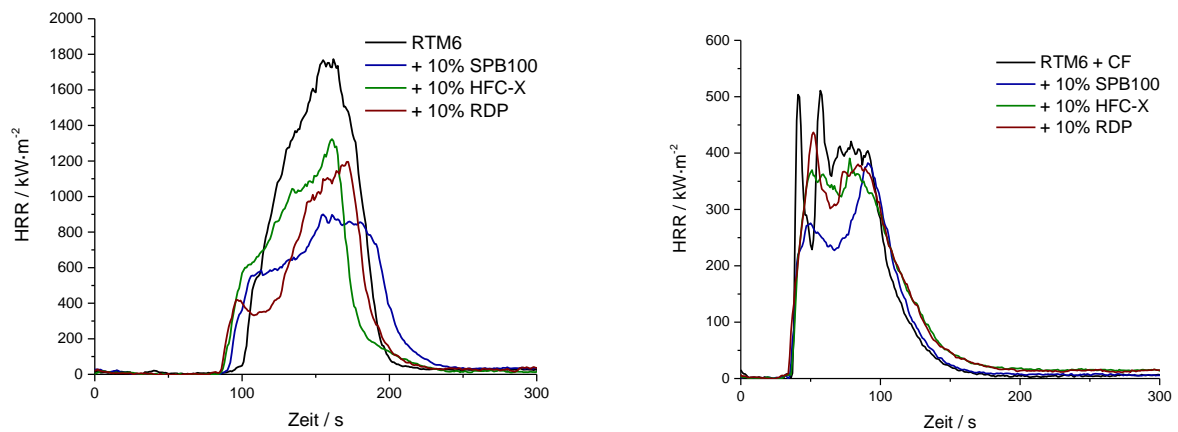


Abbildung 6.5: HRR-Kurven der mit kommerziellen Flammschutzmitteln modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, 35 kW·m⁻²) und Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, 60 kW·m⁻²).

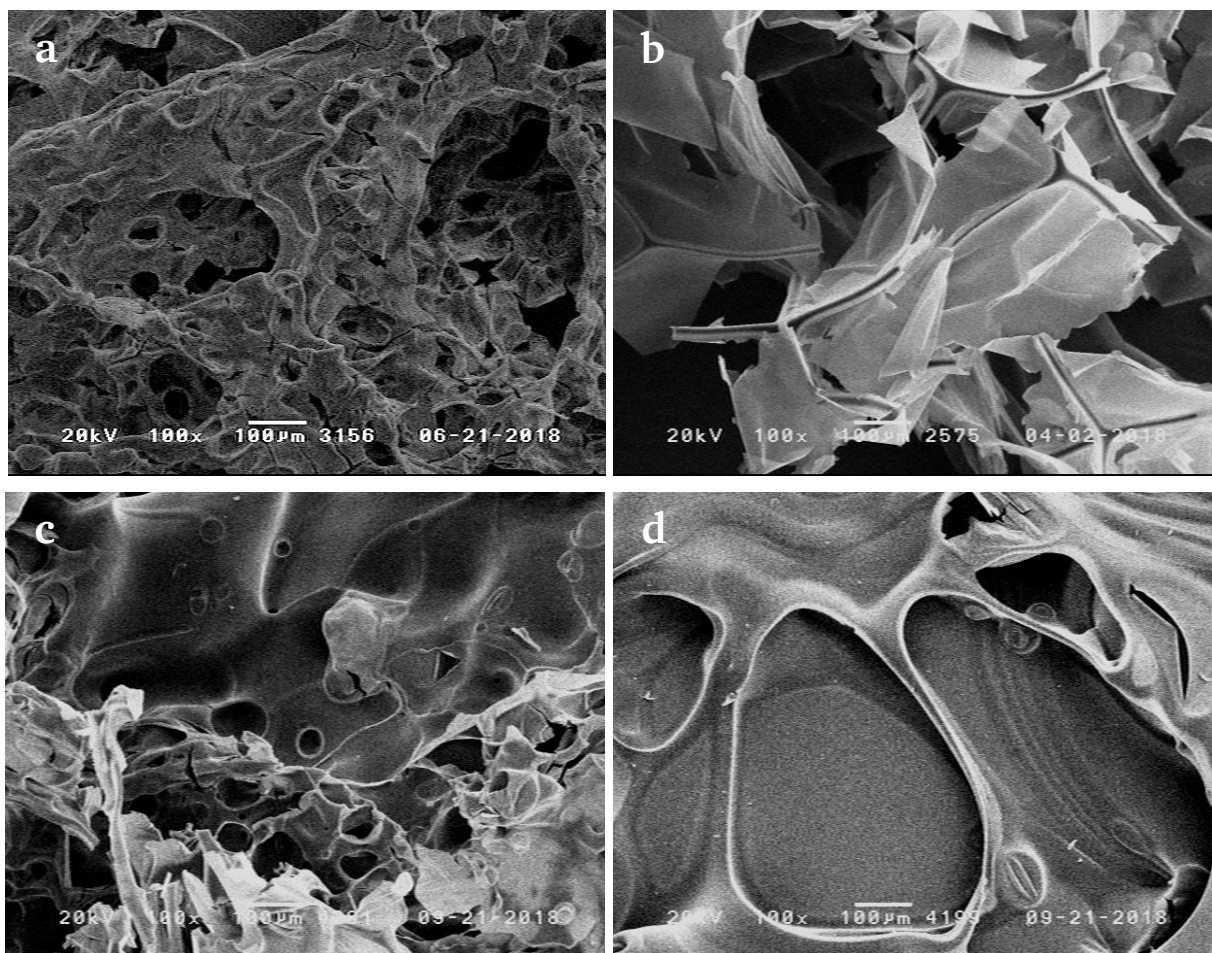


Abbildung 6.6: REM-Bilder der Rückstände aus Cone-kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m⁻² nach 10 min: a- RTM6, b- RTM6 + 10% RDP, c- RTM6 + 10% SPB100, d- RTM6 + 10% HFC-X.

Abbildung 6.6 zeigt REM-Bilder von den Rückständen, die bei der Verbrennung der unverstärkten Proben bei $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ im *Cone*-Kalorimeter nach einer Bestrahlungszeit von 10 min erhalten wurden. Während reines RTM6 einen sehr instabilen Rückstand bildet, der kleine Löcher (Durchmesser ca. $50 - 100 \mu\text{m}$) aufweist, führt die Einarbeitung von phosphorhaltigen Flammschutzmitteln zu Rückständen, die stabiler sind und weniger Löcher enthalten, was die Ergebnisse aus UL94 und *Cone*-kalorimetrischen Messungen bestätigt.

6.2. Silizium- und phosphorhaltige Flammschutzmittel

In der Literatur^{62,104–106} gibt es Untersuchungen zu siliziumhaltigen Flammschutzmitteln. Auch die Kombination von Silizium und Phosphor wird beschrieben^{107–110}, wobei sowohl synergistische^{111–113} als auch antagonistische¹⁰⁹ Wirkungen beobachtet werden. Im folgenden Kapitel 6.2.1 wurden zunächst verschiedene Siliziumverbindungen in RTM6 getestet um eine Auswahl für spätere Untersuchungen zu treffen. Im Vergleich zu kommerziellen Verbindungen wurden zusätzlich neue silizium- und phosphorhaltige Verbindungen synthetisiert, wobei besonders das in Kapitel 6.2.2 vorgestellte Bis(hydroxydiphenylsilyl)phenylphosphonat (in dieser Arbeit Si-P abgekürzt) Potential gezeigt hat.

6.2.1. Auswahl unterschiedlicher siliziumhaltiger Verbindungen

Als siliziumhaltige Substanzen in der Epoxidharzmatrix wurden zunächst kommerziell erhältliche Verbindungen von Evonik getestet. Der Vorteil dieser Siliziumverbindungen ist, dass sie teilweise als Partikel homogen verteilt in einer Harzmatrix vorliegen und die Partikel niedrige mittlere Durchmesser im Nanometerbereich besitzen, sodass sie auch für den RTM-Prozess geeignet sind. Die in Tabelle 6.6 dargestellten, kommerziellen Formulierungen wurden in einer RTM6-Matrix getestet. DGEBA ist dabei der Diglycidylether des Bisphenols F. Die Siliziumspezies liegt dabei entweder als Siliziumdioxid oder Poly(dimethylsiloxan) (PDMS) vor. Tegomer E-Si 2330 konnte nicht homogen in RTM6 eingearbeitet werden, da während des Aushärtens eine Phasenseparation auftrat. Die unterschiedlichen Siliziumverbindungen sind schematisch in Abbildung 6.7 gezeigt.

Tabelle 6.6: Chemische Zusammensetzung der von Evonik erhaltenen Harzformulierungen mit verschiedenen Siliziumspezies.

Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung
Nanopox F400	Siliziumdioxidpartikel (20 nm), 40% in DGEBA
Nanopox F700	Siliziumdioxidpartikel (20 nm), 40% in DGEBA
Albidur EP 2240A	PDMS-Partikel, epoxyfunktionalisiert ($100 \text{ nm} - 1 \mu\text{m}$), 40 wt% in DGEBA
Albipox 1000	Triblockpolymer mit PDMS-Mittelblock und epoxidharzverträglichen Außenblöcken
Tegomer E-Si 2330	PDMS mit Epoxid-Endgruppen

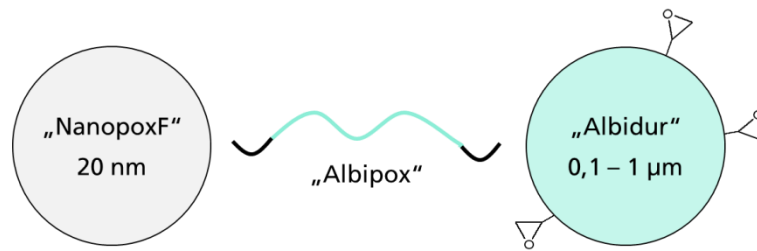


Abbildung 6.7: Schematische Darstellung unterschiedlicher Siliziumverbindungen. In hellblau ist PDMS dargestellt, in grau Siliziumdioxid, schwarz sind epoxidharzverträgliche Außenblöcke.

Zusätzlich wurde das in Abbildung 6.8 dargestellte 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)-cyclotetrasiloxan eingearbeitet, das im Folgenden mit Epoxy-Si abgekürzt wird.

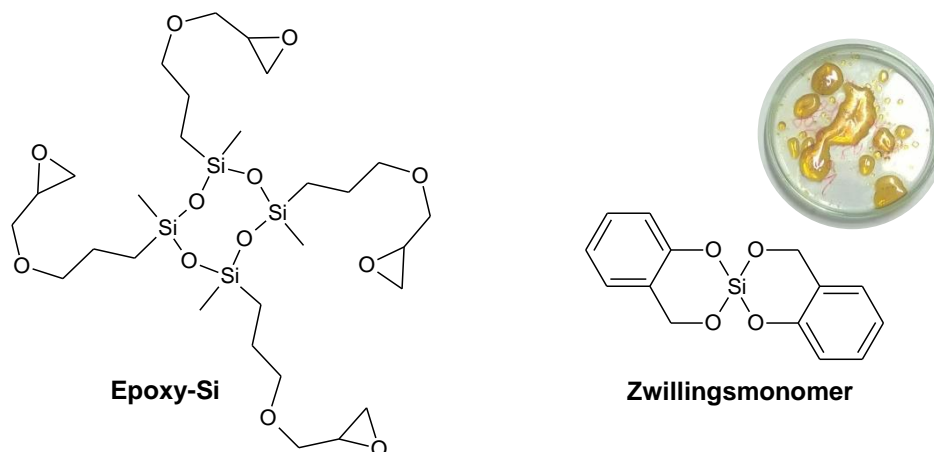
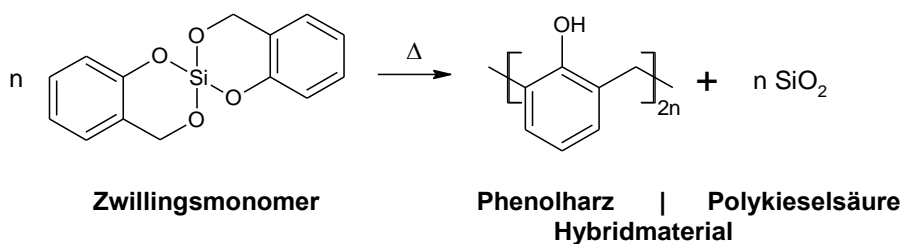


Abbildung 6.8: Chemische Strukturen von „Epoxy-Si“: 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)-cyclotetrasiloxan und dem Zwillingsmonomer (2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin]). Über der Strukturformel des Zwillingsmonomers ist eine Probe der Verbindung nach thermischer Behandlung bei 200 °C im Umluftofen für 60 min gezeigt.

Außerdem ist in Abbildung 6.8 das Zwillingsmonomer 2,2'-Spirobi[4*H*-1,3,2-benzodioxasilin] dargestellt. Dieses Monomer ist literaturbekannt^{114,115} und wird zum Aufbau von Nanokompositen verwendet. Es wird Zwillingsmonomer genannt, weil aus einem Monomer zwei unabhängige Homopolymere entstehen. In diesem Fall finden gekoppelt ein nicht-wässriger Sol-Gel-Prozess und eine Ringöffnungspolymerisation statt. Es entstehen SiO₂ (Polykieselsäure) und ein Phenolharz als Polymere. Diese Polymerisation verläuft thermisch induziert bei Temperaturen von über 200 °C und ist in Schema 6.1 dargestellt.¹¹⁶ Der entstehende transparente Feststoff ist in Abbildung 6.8 gezeigt. Die Reaktion kann durch Säuren oder Basen katalysiert werden, wodurch niedrigere Reaktionstemperaturen möglich sind. Dies ist eine Möglichkeit, diese Reaktion während der Aushärtung der Harzformulierung mit RTM6 auszulösen. Aufgrund des entstehenden Phenolharzes, das flammhemmend wirkt, und dem SiO₂ wird diese Verbindung ebenfalls betrachtet.



Schema 6.1: Das Zwillingsmonomer polymerisiert ohne die Bildung niederer molekularer Kondensationsprodukte zu einem Hybridmaterial aus Phenolharz und Polykieselsäure.¹¹⁶

Es wurden RTM6-Formulierungen mit jeweils 10% der ausgewählten Siliziumverbindungen ausgehärtet. Tabelle 6.7 fasst die DMA-Ergebnisse der Glasübergangstemperaturen, die über das Maximum des Verlustfaktors bestimmt wurden, zusammen. Das tetrafunktionelle Epoxy-Si erniedrigt die Glasübergangstemperatur von RTM6 nicht, was zeigt, dass es vollständig in das Netzwerk einreagiert ist und die Netzwerkdichte nicht signifikant erniedrigt. Das kettenförmige Albipox 1000 erniedrigt die Glasübergangstemperatur besonders stark. Die PDMS-Strukturelemente dienen als Weichmacher in RTM6. Von den kugelförmigen Partikeln liefert Nanopox F400 mit 202 °C die geringste Erniedrigung der Glasübergangstemperatur und somit das beste Ergebnis. Das Zwillingsmonomer liegt in einem ähnlichen Bereich mit 201 °C.

Tabelle 6.8 und Abbildung 6.9 fassen Ergebnisse von TGA-Messungen der ausgewählten Substanzen in RTM6 (10% Massenanteil des Additivs) unter Stickstoffatmosphäre zusammen. Die größten Rückstände bleiben bei den Nanopox-Systemen und dem Zwillingsmonomer zurück. Wie oben beschrieben, entstehen durch die Polymerisation des Zwillingsmonomers Phenolharzstrukturen, die erst bei hohen Temperaturen zersetzt werden. Die säure- und sauerstoffhaltige Oberfläche der Silikapartikel in den Nanopox-Verbindungen begünstigt offensichtlich *Char*-bildung, da der Rückstand für die Formulierungen größer ist als der Rückstand von reinem RTM6 und dem Anteil der eingearbeiteten Substanzen. Beispielsweise beträgt der Rückstand für 10% NanopoxF700 in RTM6 27%, was signifikant mehr ist als die Summe aus dem Rückstand von RTM6 (10%) und dem eingearbeiteten NanopoxF700 (10%). PDMS-haltige Verbindungen zeigen keinen höheren Rückstand als reines RTM6, sie enthalten neben den Si-O-Si-Ketten auch zusätzliche organische Gruppen, die bei den Temperaturen in der TGA nicht stabil sind. Nur beim Zwillingsmonomer wird der Beginn der Zersetzung ($T_{99\%}$, $T_{95\%}$) im Vergleich zu reinem RTM6 herabgesetzt. Die anderen Siliziumverbindungen erhöhen die thermische Stabilität.

Tabelle 6.7: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit kommerziellen siliziumhaltigen Verbindungen und dem Zwillingsmonomer.

Probe	$T_g(\text{Max}(\tan(\delta))) / ^\circ\text{C}$
RTM6	215
+ 10% Nanopox F400	202
+ 10% Nanopox F700	199
+ 10% Albidur EP 2240A	199
+ 10% Albipox 1000	193
+ 10% Epoxy-Si	215
+ 10% Zwillingsmonomer	201

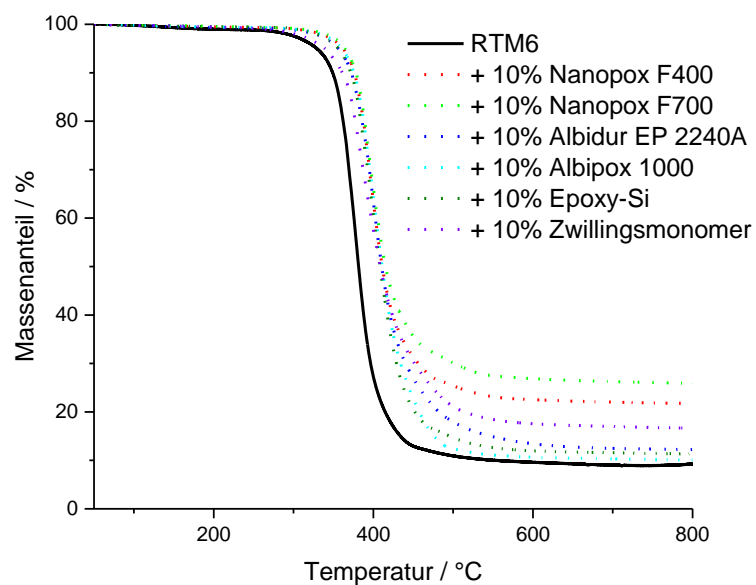


Abbildung 6.9: TGA-Ergebnisse von kommerziellen Siliziumverbindungen und dem Zwillingsmonomer in Formulierungen von 10% in RTM6 in Stickstoff.

Tabelle 6.8: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit kommerziellen Siliziumverbindungen und dem Zwillingsmonomer in Stickstoff.

Probe	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
RTM6, N ₂	379	265	341	10 (800 °C)
+ 10% Nanopox F400	396	299	362	22 (800 °C)
+ 10% Nanopox F700	396	308	364	26 (800 °C)
+ 10% Albidur EP 2240A	400	281	356	12 (800 °C)
+ 10% Albipox 1000	399	297	360	10 (800 °C)
+ 10% Epoxy-Si	399	303	356	11 (800 °C)
+ 10% Zwillingsmonomer	384	262	339	17 (800 °C)

Da das Zwillingsmonomer sehr interessante Eigenschaften besitzt, wurden weitere Untersuchungen damit vorgenommen. Es wurden weitere TGA-Messungen (s. Tabelle 6.9, Abbildung 6.11) verschiedener Proben, die das Zwillingsmonomer enthalten, durchgeführt: dem Zwillingsmonomer, einer thermisch polymerisierten Probe („Polym. Zwillingsmonomer“), einer RTM6-Probe mit 15% Zwillingsmonomer und einer Probe, bei der der Epoxidharzbestandteil TGMDA durch das entstehende Phenolharz ausgehärtet wurde (siehe Abbildung 6.10). Bei der letztgenannten Probe wurde die möglichen Phenol-Äquivalente im entstehenden Phenolharz berechnet und TGMDA stöchiometrisch eingesetzt. Während des Härtens hat sich SiO₂ auf der Oberfläche abgesetzt und die Probe war zu spröde für DMA-Messungen. Mit steigendem Anteil von Zwillingsmonomer in RTM6 wird der Beginn der Zersetzung (T_{99%}, T_{95%}) stärker herabgesetzt und der Rückstand bei 800 °C erhöht. Das Zwillingsmonomer selbst zeigt in der TGA einen Rückstand von 53% bei 800 °C. Nach einer ersten Stufe bei etwa 170 °C ändert sich die Masse der Probe kaum noch. Die bei dieser Stufe freiwerdenden gasförmigen Produkte sind in dem bei 200 °C auspolymerisierten Zwillingsmonomer nicht mehr vorhanden, wodurch der Rückstand bei 800 °C 79% beträgt. Dieses polymere Netzwerk besitzt eine T_{95%}-Zersetzungstemperatur von 461 °C, was mehr als 100 °C über der Zersetzungstemperatur von reinem RTM6 liegt. Die Mischung aus TGMDA und Zwillingsmonomer erreicht trotz hohen Anteils an Zwillingsmonomer (etwa 50%) eine höhere Thermostabilität als reines RTM6 und einen hohen Rückstand von 53%.

Der in der DSC gemessene Enthalpiebetrag der Reaktion entspricht etwa der Härtung von reinem RTM6. Die Aushärtung findet erst oberhalb von 100 °C statt, während in Proben von RTM6 mit Zwillingsmonomer die Härtung bereits bei 70 °C beginnt, das heißt, die im RTM6 enthaltenen Härter dienen als basische Katalysatoren für die Polymerisation des Zwillingsmonomers.

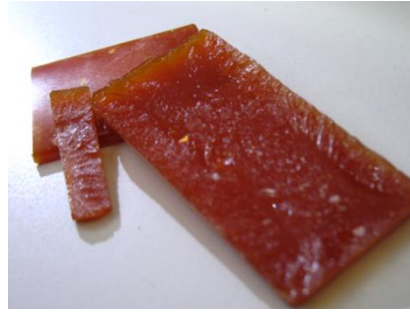


Abbildung 6.10: TGMDA+ stöchiometrische Menge an Zwillingsmonomer nach der Aushärtung im Temperaturprogramm, das der RTM6-Härtung entspricht.

Tabelle 6.9: Übersicht der TGA-Ergebnisse von unterschiedlichen Formulierungen, die das Zwillingsmonomer als Komponente enthalten.

Probe	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
RTM6, N ₂	379	265	341	10 (800 °C)
+ 10% Zwillingsmonomer	384	262	339	17 (800 °C)
+ 15 % Zwillingsmonomer	382	235	333	19(800 °C)
Zwillingsmonomer	I 174 II 564	99	134	64 (371 °C) 53 (800 °C)
Polym. Zwillingsmonomer	564	289	461	79(800 °C)
Zwillingsmonomer + TGMDA	383	310	351	53(800 °C)

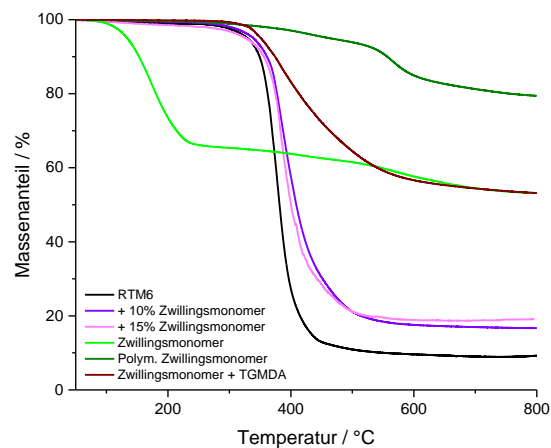


Abbildung 6.11: TGA-Ergebnisse der ausgewählten Zwillingsmonomer enthaltenden Proben.

In UL94-V-Messungen erreichten, abgesehen von Zwillingsmonomer enthaltenden Formulierungen, keine Proben eine Klassifizierung. Die Probe mit 15% Zwillingsmonomer in RTM6 erreichte eine V1-Klassifizierung (mit einer mittleren Gesamtnachbrennzeit von 29 s). Die Probe aus Zwillingsmonomer und TGMDA erreichte mit einer Nachbrenndauer von 2 s eine UL94-Klassifizierung von V0. Eine Py-

GC/MS-Messung des reinen Zwillingsmonomers, deren Ergebnis in Abbildung 6.12 dargestellt ist, zeigte wie erwartet Phenolderivate als Fragmente.

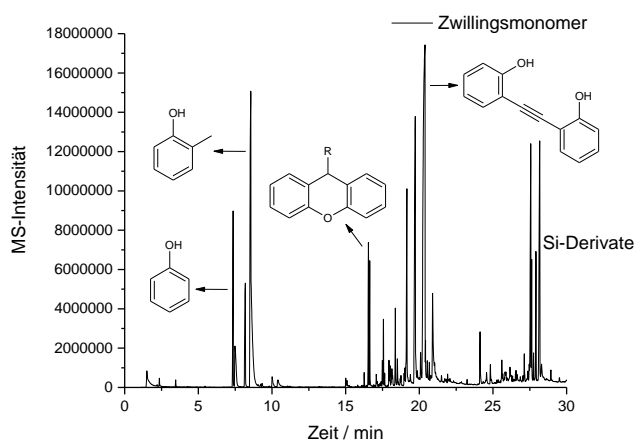


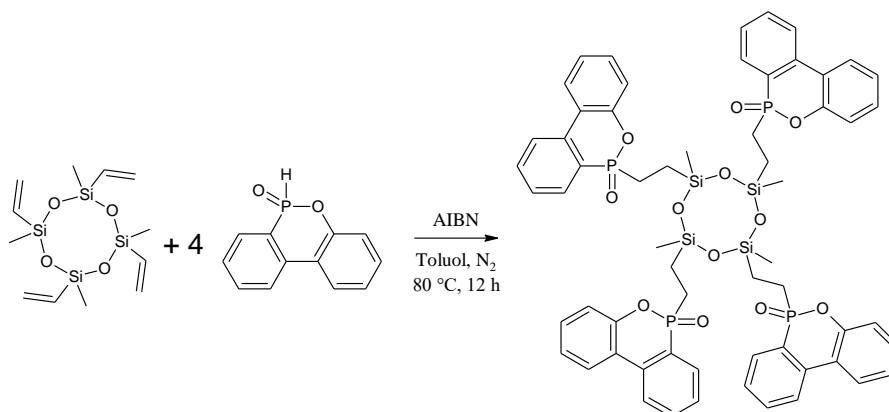
Abbildung 6.12: Py-GC/MS-Chromatogramm vom reinen Zwillingsmonomer.

Aufgrund der hohen Glasübergangstemperatur und dem Rückstand in der TGA wurde Nanopox F400 (NPF400) für weitere Versuche ausgewählt.

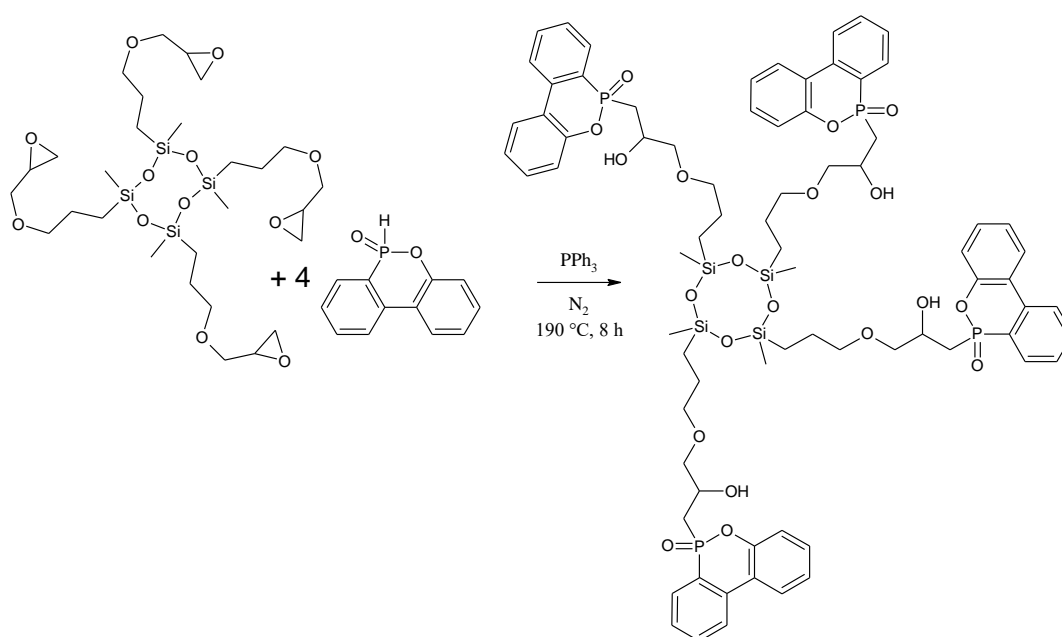
6.2.2. Synthetisierte Flammenschutzmittel

Ausgehend von multifunktionellen Siliziumverbindungen wurden Flammenschutzmittel synthetisiert, die sowohl Phosphor als auch Silizium enthalten. Als Phosphorspezies wurden im Allgemeinen DOPO-haltige Verbindungen und ein Phosphonat zum Vergleich der chemischen Umgebung des Phosphors ausgewählt. Siliziumverbindungen wurden nach funktionellen Gruppen ausgewählt. Da mit dem Silikon POSS (*polyhedral oligomeric silsesquioxane*) einige Flammenschutzuntersuchungen in der Literatur¹¹⁷ zu finden sind, wurde zunächst auf den Silikonstrukturen aufgebaut. Da POSS aber eine hohe molekulare Masse besitzt und unlöslich in Epoxidharzen ist, wurde ein tetrafunktionelles Siloxan gewählt. Für die Umsetzung mit P-H-Verbindungen wie DOPO bieten sich sowohl Doppelbindungen als auch Oxiranringe als funktionelle Gruppen an. In Schema 6.2 ist die optimierte Synthese ausgehend von 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan und DOPO dargestellt. Bei dieser Synthese wurde lediglich 61% DOPO umgesetzt, was mittels ³¹P-NMR der Reaktionslösung bestimmt wurde, weshalb die Synthese ausgehend von dieser Verbindung nicht weiterverfolgt wurde. In Schema 6.3 ist die optimierte Synthese ausgehend von 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)cyclotetrasiloxan gezeigt. Auch hier konnte kein vollständiger Umsatz von DOPO (75%) erreicht werden. Des Weiteren waren die Epoxidgruppen zu instabil um sie für eine Folgereaktion mit der Epoxidharzmatrix zu erhalten.

Bei beiden Siloxanverbindungen wurde bei Versuchen mit Katalyse durch aminische Basen beobachtet, dass sich ein unlöslicher transparenter Feststoff bildet, der nicht mehr für die Umsetzung mit DOPO zur Verfügung stand.



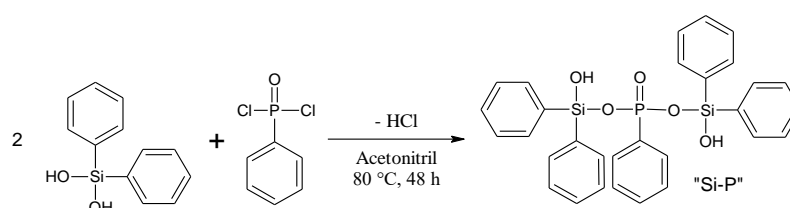
Schema 6.2: Additionsreaktion von 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan und DOPO mit AIBN (Azobis(isobutyronitril)) als Katalysator.



Schema 6.3: Additionsreaktion von 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)cyclotetrasiloxan und DOPO mit Triphenylphosphin als Katalysator.

Als weiteres Monomer wurde Diphenylsilandiol ausgewählt, da so Hydroxylendgruppen entstehen und diese auch mit dem Harz präformuliert werden können. Außerdem besitzt die aromatische Umgebung des Siliziums ein höheres flammschützendes Potenzial als die Methylgruppen der oben diskutierten Strukturen. Diese Verbindung wurde, wie in Schema 6.4 dargestellt ist, mit Dichlorphenylphosphin umgesetzt. Das Zielmolekül enthält zwei OH-Gruppen. Durch das Einreagieren dieser Endgruppen in

das Epoxidharznetzwerk wird bei Einarbeitung in ein Epoxidharz die Netzwerkdichte nicht signifikant beeinflusst. Diese Reaktion wurde mittels DSC-Messung überprüft. Außerdem wurde die polymere Spezies synthetisiert, indem die Edukte äquimolar eingesetzt wurden und zum Abschluss der Reaktion ein leichter Überschuss Diphenylsilandiol hinzugegeben wurde zur Umsetzung der Endgruppen. Diese Verbindung zeigte in einer DSC-Messung eine Glasübergangstemperatur von 193 °C (*Onset*). Aufgrund der hervorragenden Verarbeitungseigenschaften wurde die niedermolekulare Verbindung weiter untersucht und verwendet.



Schema 6.4: Reaktion von Diphenylsilandiol und Dichlorphenylphosphin in Acetonitril unter Abspaltung von HCl zu „Si-P“.

Von dieser Verbindung wurde die thermische Stabilität in der TGA in Stickstoff und Luft ermittelt. Die wichtigen Parameter sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst und die Kurven sind in Abbildung 6.13 gezeigt. Die thermische Stabilität ist für Luft und Stickstoff sehr ähnlich. Die Temperaturen $T_{99\%}$ und $T_{95\%}$ unterscheiden sich nur um maximal 2 °C. Bei der Messung in Luft tritt zusätzlich eine nicht stark ausgeprägte zweite Stufe bei etwa 550 °C auf. Der Rückstand beträgt 13% bei 800 °C. Da diese Verbindung bei Temperaturen höher als 180 °C stabil ist, kann sie mit RTM6 verarbeitet werden. Py-GC/MS Messungen zeigen Benzol, Phenolderivate und Biphenyl als Hauptfragmente, wie in Abbildung 6.14 dargestellt ist.

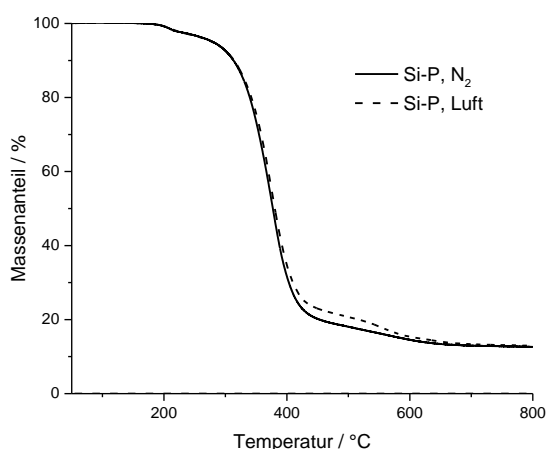


Abbildung 6.13: TGA-Ergebnisse von Si-P in Stickstoff und Luft.

Tabelle 6.10: Übersicht der TGA-Ergebnisse von Si-P in Stickstoff und Luft.

Verbindung	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
Si-P, N ₂	378	204	280	13 (800 °C)
Si-P, Luft	I 374 II 553	205	278	21 (485 °C) 13 (800 °C)

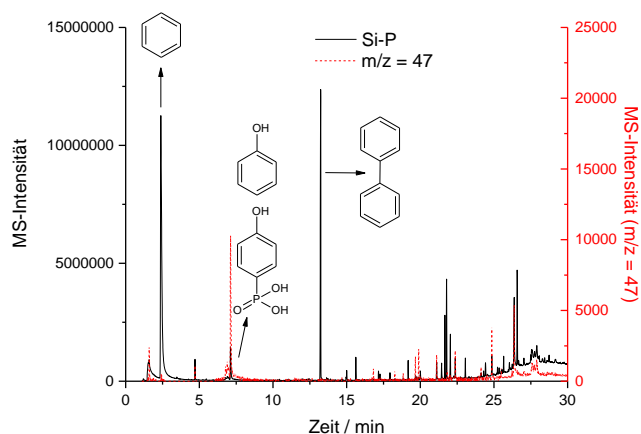


Abbildung 6.14: Py-GC/MS-Ergebnisse von der Reinsubstanz Si-P.

6.2.3. Untersuchungen in RTM6 und darauf basierenden CFK

Kombination von SPB100 und Nanopox F400

Als Kombination einer gasphasenaktiven und einer festphasenaktiven Spezies wurden das in Kapitel 6.1 als effektiv eingestufte phosphorhaltige Flammenschutzmittel SPB100 und die in Kapitel 6.2.1 ausgewählte Siliziumverbindung NPF400 betrachtet. Zur Beurteilung, ob ein Synergismus vorliegt, wurden TGA-, UL94- und *Cone*-kalorimetrische Messungen von unterschiedlichen Formulierungen durchgeführt.

Wichtige Größen, die mittels TGA ermittelt wurden, sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst und die dazugehörigen Kurven sind in Abbildung 6.15 dargestellt. Es fällt auf, dass Mischungen von NPF400 und SPB100 in Stickstoff einen niedrigeren Rückstand bei 800 °C erzeugen, als wenn die gleiche Menge Reinsubstanz (NPF400) eingearbeitet wurde. Die Temperaturen T_{99%} und T_{95%} als Maß für die beginnende Zersetzung werden nicht signifikant beeinflusst. Werden die Messungen in Luft durchgeführt, sind nur geringe Unterschiede der betrachteten Parameter zu erkennen.

Anhand dieser Ergebnisse wird die These aufgestellt, dass in der kondensierten Phase ein Antagonismus der Phosphor- und Siliziumspezies vorliegt. Dies wurde anhand von Flammtests überprüft und wird im Folgenden diskutiert.

Tabelle 6.11: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit Nanopox F400, SPB100 und Mischungen davon.

Formulierung		$T_{\max} / ^\circ\text{C}$	$T_{99\%} / ^\circ\text{C}$	$T_{95\%} / ^\circ\text{C}$	Rückstand / %
RTM6, N ₂		379	265	341	10 (800 °C)
<i>+ SPB100</i>	<i>+ NPF400</i>				
0%	10%	396	299	362	22 (800 °C)
3%	7%	392	294	351	13 (800 °C)
5%	5%	394	305	352	13 (800 °C)
7%	3%	393	275	343	12 (800 °C)
10%	0%	379	254	323	15 (800 °C)
7%	0%	392	286	338	13 (800 °C)
5%	0%	374	286	330	12 (800 °C)
3%	0%	391	291	344	11 (800 °C)
RTM6, Luft		I 369 II 572	229	331	33 (492 °C) 0 (800 °C)
<i>+ SPB100</i>	<i>+ NPF400</i>				
5	5	I 378 II 562	233	333	40 (456 °C) 3 (800 °C)
10%	0%	I 377 II 543	264	325	39 (465 °C) 3 (800 °C)

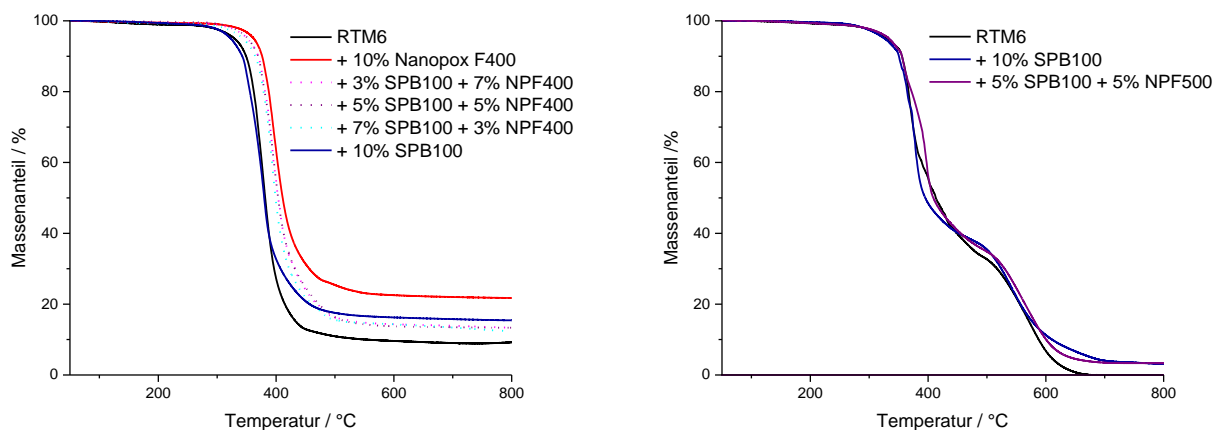


Abbildung 6.15: TGA-Ergebnisse von SPB100, Nanopox F400 und Mischungen davon in RTM6 unter Stickstoff (links) und Luft (rechts).

Tabelle 6.12: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.

Probe		Mittlere t_{1+2} pro Probe in s	UL94V-Klassifizierung
RTM6		Abbrand bis Probenhalter	n.b.
<i>+ SPB100</i>	<i>+ NPF400</i>		
0%	10%	Abbrand bis Probenhalter	n.b.
3%	7%	47	V1
5%	5%	20	V1
7%	3%	14	V1
10%	0%	3	V0
7%	0%	4	V0
5%	0%	20	V1
3%	0%	66	n.b.
+ CF		0	V0
+ 10% SPB100		0	V0
+ 10% NPF400		0	V0
+ 5% NPF400 + 5% SPB100		0	V0

Tabelle 6.12 fasst die Ergebnisse von UL94-V-Flammtests verschiedener Mischungen zusammen. Je höher der Anteil an SPB100 in der Matrix ist, desto kürzer ist die mittlere Nachbrennzeit (t_1+t_2). Die Probenserie, die nur 10% NPF400 enthält, erreicht keine Klassifizierung (n.b.). Ein Vergleich der Proben mit NPF400 und SPB100 zu Proben, die nur SPB100 enthalten, zeigt, dass reines SPB100 einen stärkeren Effekt auf die Nachbrennzeit hat, als wenn der gleiche Anteil mit zusätzlichem NPF400 eingearbeitet wurde. Dies bestätigt den in der TGA beobachteten Antagonismus. Die faserverstärkten Proben erreichen durch die Fasern als inerter Füllstoff V0-Klassifizierungen.

Cone-kalorimetrische Messungen wurden an ausgewählten Proben im Reinharz und im Faserverbund durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.13 und Abbildung 6.16 zusammengefasst dargestellt. Es wurden im Reinharz Formulierungen mit 10% SPB100 und 5% NPF400 mit 5% SPB100 getestet. Während die Formulierung mit SPB100 beim Verlauf der HRR ein Plateau nach der Entzündung zeigt, zeigt der Kurvenverlauf von der Mischung nur einen einfachen Peak. Das bedeutet, dass die Zugabe von NPF400 zu einer Abnahme der Wirkung in der kondensierten Phase führt, bei der zu Beginn des Verbrennungsvorgangs eine Barriere gebildet wird. Zusätzlich zur erniedrigten t_{ti} (von 85 s (SPB100-Formulierung) auf 81 s (SPB100 + NPF400-Formulierung)) bedeutet das eine geringere Fluchtzeit im Falle eines Brandes. Während die Summenparameter wie THR und TSR für beide Formulierungen ähnlich sind, ist die $pHRR$ der Mischung von Phosphor- und Siliziumspezies in RTM6 mit $1084 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ höher als bei der Formulierung mit SPB100 ($882 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$). Durch die Zugabe von NPF400 ist der Rückstand (3%) im Vergleich zur Probe mit nur SPB100 (12%) erniedrigt. Der Kennwert $\text{THR}\cdot\text{ML}^{-1}$ zeigt

für beiden Proben eine ähnliche Aktivität in der Gasphase an. Dies zeigt, dass im Reinharz kein Synergismus von SPB100 und NPF400 vorliegt.

Im Faserverbund wurde zusätzlich reines NPF400 eingearbeitet und eine Mischung aus 3% NPF400 und 7% SPB100. NPF400 in RTM6 zeigt höhere pHRR, THR und MARHE als das reine RTM6 und somit keinen flammschützenden Effekt, was die Ergebnisse der UL94-V-Messungen unterstützt. Die pHRR betragen im Vergleich $494 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für die Reinharzproben und $566 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für die Formulierung mit 10% NPF400, die THR, normiert mit dem Faktor X (s. Kapitel 6.1), steigt von $72 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ auf $79 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}$ und die MARHE von $242 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ auf $267 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Die Formulierungen mit SPB100 und NPF400 zeigen vergleichbare Werte und Kurvenverläufe zu der Probe mit 10% SPB100 in der Matrix. Delaminationen treten vorwiegend in NPF400 enthaltenden Proben auf, wodurch der Verbrennungsprozess unkontrolliert und unstetig wird. Der Wert für $\text{THR}\cdot\text{ML}^{-1}$ sinkt mit steigendem Anteil an SPB100 von $2,51 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ ohne Flammschutzmittel auf $2,37 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ für die Formulierung mit 5% SPB100 und 5% NPF400 und $2,21 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ für die Formulierung mit 7% SPB100 und 3% NPF400, das bedeutet, die Gasphasenaktivität nimmt zu, was erwartet wird. Die Effekte ähneln sich im Reinharz und im Faserverbundmaterial. Die flammschützende Wirkung geht somit hauptsächlich von SPB100 aus und es ist kein Synergismus von SPB100 und NPF400 in RTM6 und RTM6-Faserverbundmaterialien zu beobachten.

Tabelle 6.13: Zusammenfassung der *Cone*-kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten RTM6-Proben mit Nanopox F400 und SPB100 in unterschiedlichen Konzentrationen.

Probe	tti in s	pHRR in kW·m ⁻²	THR·X ⁻¹ in MJ·m ⁻²	MARHE in kW·m ⁻²	TSR·X ⁻¹ in m ² ·m ⁻²	THR·ML ⁻¹ in MJ·m ⁻² ·g ⁻¹	Rückstand in %	X
RTM6	94 ± 1	1715 ± 58	104 ± 1	550 ± 6	5601 ± 31	2,25	4 ± 2	1
+ 10% SPB100	85 ± 1	882 ± 35	76 ± 1	362 ± 5	6441 ± 198	1,71	12 ± 1	1
+ 5% SPB100 + 5% NPF400	81 ± 8	1084 ± 37	77 ± 2	408 ± 15	6681 ± 234	1,70	3 ± 2	1
+ CF	31 ± 2	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3763 ± 165	2,51	59 ± 1	0,43
+ 10% SPB100 + CF	30 ± 0	413 ± 28	59 ± 2	194 ± 18	4978 ± 309	2,18	61 ± 3	0,45
+ 10% NPF400 + CF	28 ± 2	566 ± 21	79 ± 1	267 ± 5	4319 ± 105	2,78	59 ± 1	0,46
+ 5% SPB100 + 5% NPF400 + CF	30 ± 2	368 ± 45	58 ± 4	193 ± 18	4828 ± 249	2,37	66 ± 3	0,44
+ 7% SPB100 + 3% NPF400 + CF	28 ± 2	437 ± 32	60 ± 2	203 ± 4	4308 ± 162	2,21	62 ± 1	0,42

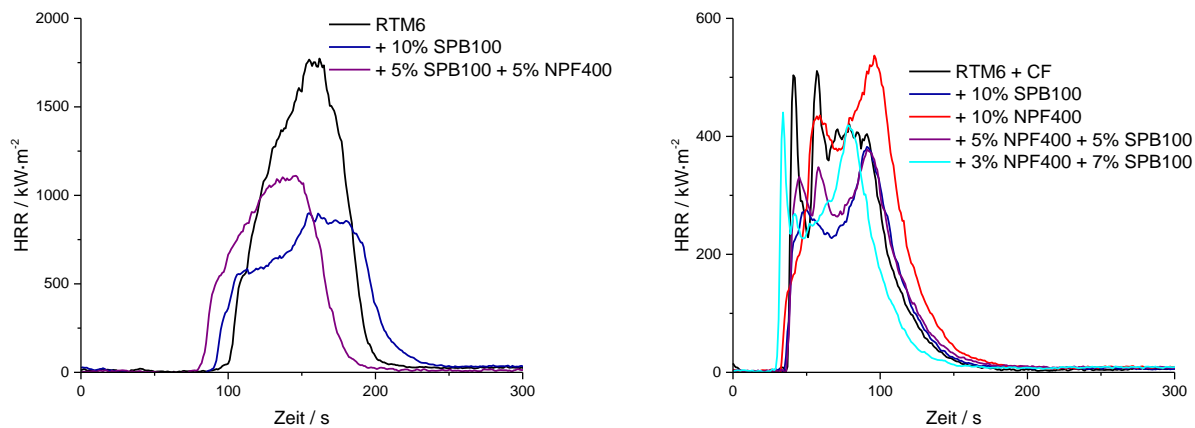


Abbildung 6.16: HRR-Kurven der mit SPB100 und NPF400 modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) und Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$).

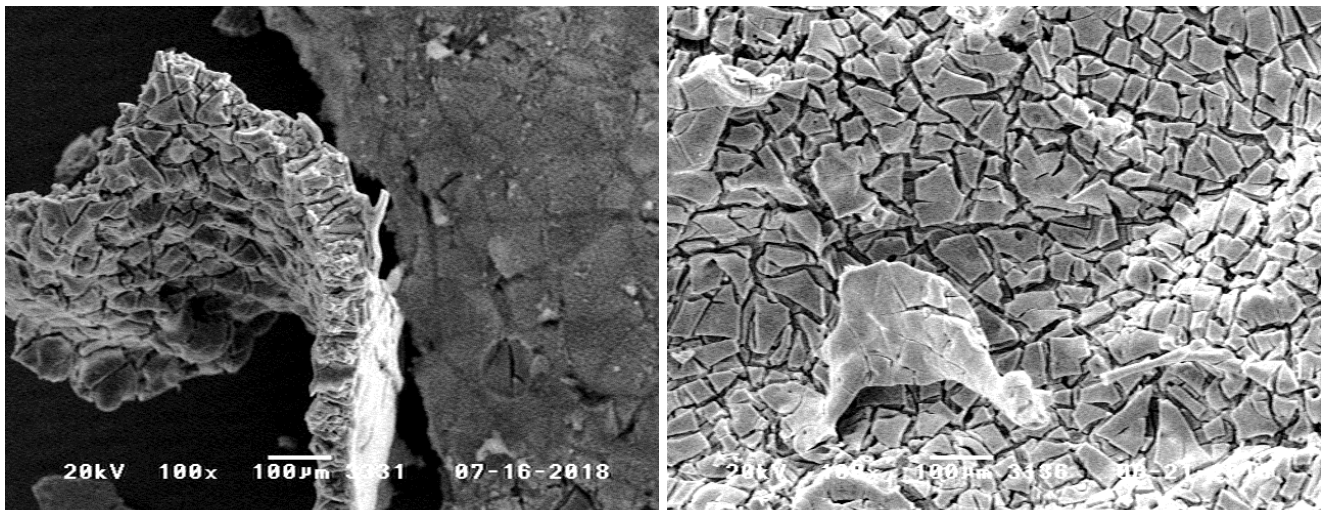


Abbildung 6.17: REM-Bilder der Rückstände aus *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ nach 10 min: RTM6 + 5% SPB100 + 5% NPF400.

Abbildung 6.17 zeigt REM-Bilder des Rückstands der RTM6-Formulierung mit 5% SPB100 und 5% NPF400 aus der *Cone*-kalorimetrischen Messung bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Es ist ein brüchiger, fester Rückstand entstanden, der aber nicht schnell genug gebildet wird um die Probe abzuschirmen, wie in den *Cone*-kalorimetrischen Messungen gezeigt wurde. Da NPF400 und SPB100 keinen ausgeprägten Synergismus zeigen, wurden weitere silizium- und phosphorhaltige Verbindungen untersucht, die im folgenden Abschnitt näher beschrieben werden.

Weitere Flammschutzmittel

Es wurden weitere Untersuchungen durchgeführt mit phosphor- und siliziumhaltigen Verbindungen um festzustellen, ob ein Synergismus von Phosphor und Silizium in dem untersuchten System möglich und zielführend ist. Getestet wurde zunächst das synthetisierte Si-P in RTM6 (10%, $T_g(\text{DMA}, \text{Max}(\tan(\delta))) = 206\text{ °C}$). Dazu wurden TGA-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 6.14 und Abbildung 6.18 zusammengefasst sind. Der Rückstand der flammgeschützten Formulierung ist mit 20% größer als der Rückstand der Einzelkomponenten bei 800 °C, das zeigt die potentielle Festphasenaktivität der synthetisierten Verbindung. Die thermische Stabilität wird erniedrigt, was durch die Betrachtung der Werte für T_{max} , $T_{99\%}$ und $T_{95\%}$ sichtbar wird. Dies stellt sicher, dass das Flammschutzmittel wirkt, bevor das Harz zersetzt wird.

Tabelle 6.14: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6 und RTM6 mit 10% Si-P..

Verbindung	$T_{\text{max}} / \text{°C}$	$T_{99\%} / \text{°C}$	$T_{95\%} / \text{°C}$	Rückstand / %
RTM6, N ₂	379	265	341	10 (800 °C)
+ 10% Si-P	345	249	308	20 (800 °C)

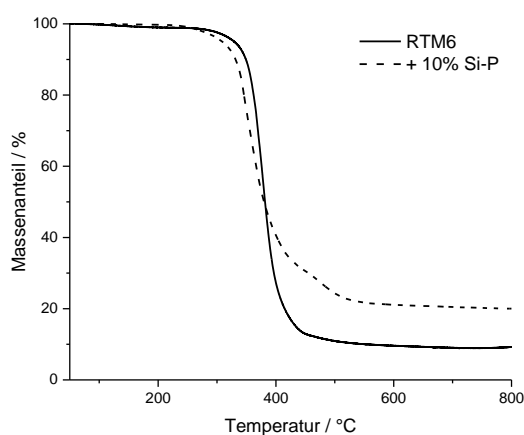


Abbildung 6.18: TGA-Ergebnisse von Si-P in RTM6 im Vergleich zu reinem RTM6 unter Stickstoff.

In UL94-V-Messungen zeigte eine Formulierung von RTM6 mit 7,5% Si-P V1-Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit ($t_1 + t_2$) von 34 s. Mit 10% Si-P verringerte sich die mittlere Nachbrennzeit auf 12 s und es wurde weiterhin eine V1-Klassifizierung erreicht.

Eine weitere Formulierung wurde mit DOPO-HQ und Diphenylsilandiol (DPSD), einem Bestandteil von Si-P, angefertigt, um die eher gasphasenaktive Phosphorspezies DOPO mit dem Phosphit zu vergleichen. Diese erreichen bei jeweils 7,5% in RTM6 zusammen eine V1-Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit von 36 s. Wurde jeweils 5% eingearbeitet, wurde der UL94-Test nicht bestanden.

Für einen Vergleich im Faserverbund durch *Cone*-Kalorimetrie wird außerdem das zuvor beschriebene Zwillingsmonomer eingearbeitet.

Die Ergebnisse der *Cone*-kalorimetrischen Messungen sind in Tabelle 6.15 und Abbildung 6.19 zusammengefasst dargestellt. Im Reinharz zeigt Si-P einen starken Barriereeffekt, was durch ein erstes sehr niedriges Maximum der HRR direkt nach der Entzündung erkennbar ist und dem späteren Erreichen der pHRR. Dies erhöht die Fluchtzeit enorm. Außerdem zeigt Si-P einen flammschützenden Effekt durch die Erniedrigung von pHRR, MARHE und THR im Vergleich zu reinem RTM6 um 30%, 37% bzw. 23%. Si-P zeigt unter Betrachtung des $\text{THR} \cdot \text{ML}^{-1}$ -Werts mit $2,28 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ keine Gasphasenaktivität, da er fast dem Wert von reinem RTM6 mit $2,25 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ entspricht. Dies wird auch durch die erniedrigte TSR gezeigt, die von $5601 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ auf $5358 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$ sinkt, was für festphasenaktive Flammenschutzmittel typisch ist. Der Rückstand ist mit 13% für die Formulierung mit 10% Si-P im Vergleich zum Reinharz RTM6 mit 4% auch deutlich erhöht.

Im Faserverbund zeigt die Mischung aus DOPO-HQ und DPSD die stärkste Erniedrigung der Summenparameter THR und MARHE um 10% bzw. 7% im Vergleich zur faserverstärkten Reinharzprobe. Der $\text{THR} \cdot \text{ML}^{-1}$ -Wert ist mit $2,15 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ im Gegensatz zu den anderen Formulierungen für diese Verbindung im Vergleich zu RTM6+CF mit $2,51 \text{ MJ} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$ erniedrigt. Somit zeigt sich, dass besonders gasphasenaktive Flammenschutzmittel im Faserverbund eine höhere Effizienz zeigen als festphasenaktive Flammenschutzmittel wie Si-P, das zuvor im Reinharz eine besonders hohe Effektivität gezeigt hatte. Besonders auffallend für Si-P ist hier die erhöhte TSR ($4575 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$) im Vergleich zur faserverstärkten Reinharzprobe ($3763 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$), die darauf hindeutet, dass effektiv kein *Char* auf der Probenoberfläche gebildet wird, sondern der gebildete Feststoff in den Abgasstrom abgegeben wird. Das Zwillingsmonomer, das wie oben in Kapitel 6.2.1 beschrieben in der Matrix während der Aushärtung Bestandteile eines Phenolharzes bildet, zeigt keinen erhöhten Rückstand. Für den hohen Wärmefluss von $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, der bei diesen Messungen verwendet wurde, ist der in der TGA nachgewiesene *Char* nicht temperaturstabil genug.

Abbildung 6.20 zeigt REM-Bilder des Rückstandes der *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ der Formulierung mit 10% Si-P. Es ist eine geschlossene Oberfläche zu erkennen, die nicht mit Löchern durchsetzt ist. Dies erklärt die im Reinharz beobachtete Festphasenaktivität.

Tabelle 6.15: Zusammenfassung der *Cone*-kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten silizium- und phosphorhaltigen RTM6-Proben.

Probe	tti in s	pHRR in kW·m ⁻²	THR·X ⁻¹ in MJ·m ⁻²	MARHE in kW·m ⁻²	TSR·X ⁻¹ in m ² ·m ⁻²	THR·ML ⁻¹ in MJ·m ⁻² ·g ⁻¹	Rückstand in %	X
RTM6	94 ± 1	1715 ± 58	104 ± 1	550 ± 6	5601 ± 31	2,25	4 ± 2	1
+ 10% Si-P	79 ± 9	1192 ± 21	80 ± 24	345 ± 94	5358 ± 162	2,28	13 ± 2	1
+ CF	31 ± 2	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3763 ± 165	2,51	59 ± 1	0,43
+ 10% Si-P + CF	27 ± 4	455 ± 18	73 ± 2	257 ± 5	4305 ± 192	2,59	59 ± 1	0,48
+ 10% Zwill.m. + CF	28 ± 3	641 ± 130	81 ± 2	288 ± 18	4106 ± 602	2,81	59 ± 1	0,47
+ 10% DPSD + 10% DOPO-HQ + CF	23 ± 4	426 ± 55	65 ± 8	225 ± 33	4575 ± 635	2,15	57 ± 4	0,53

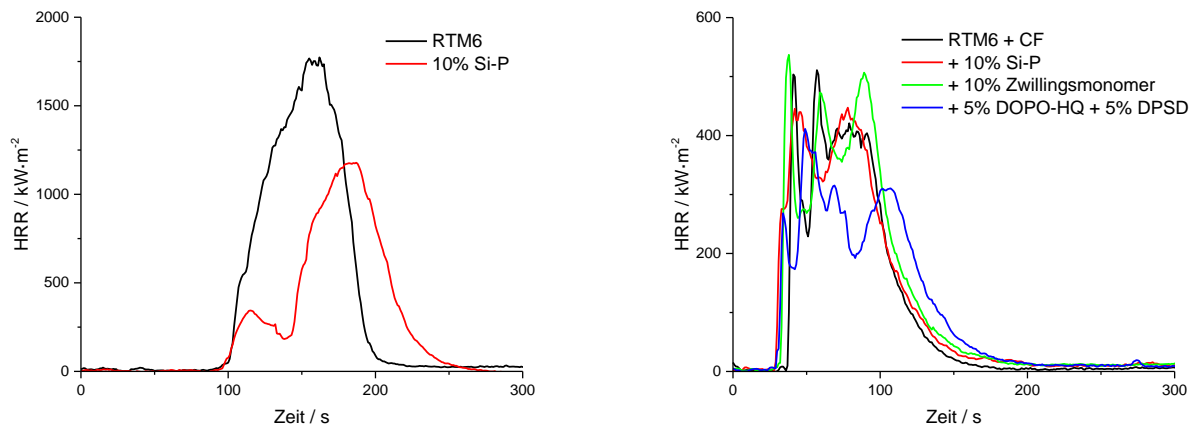


Abbildung 6.19: HRR-Kurven der mit Si-P modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$) und der mit Si-P, Zwillingsmonomer oder DOPO-HQ und DPSD modifizierten Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$).

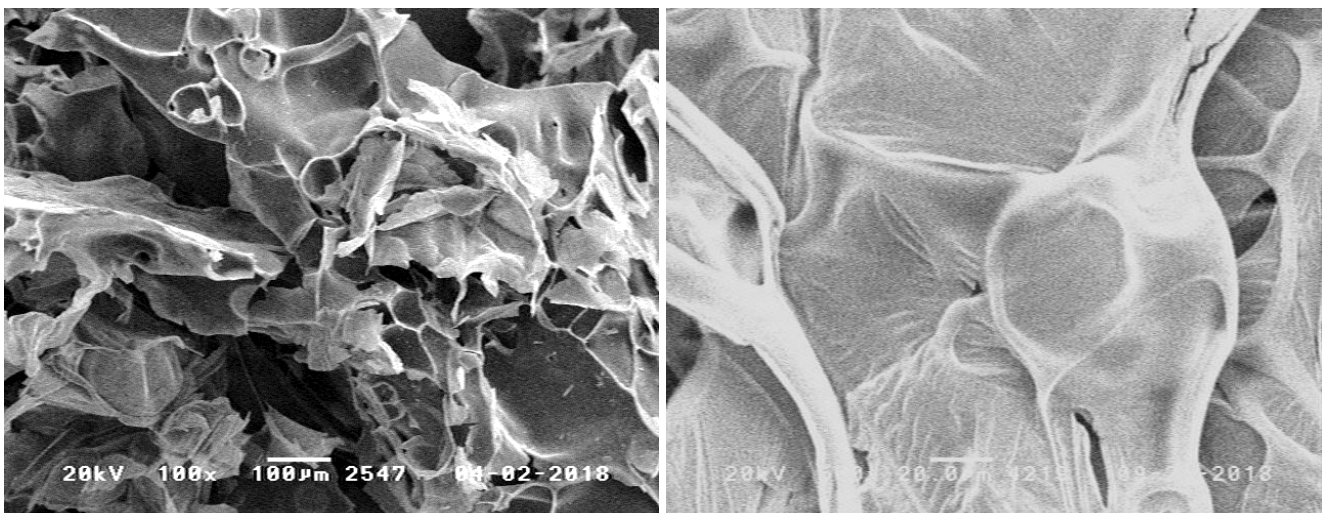


Abbildung 6.20: REM-Bilder der Rückstände aus *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ nach 10 min: RTM6 + 10% Si-P in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (links: 100-fach, rechts: 500-fach).

Da Diphenylsilandiol sich als gute Si-Spezies, in Verbindung zu Dichlorphenylphosphin in einem Molekül oder DOPO-HQ getrennt vorliegend, gezeigt hat, wurden noch UL94-V-Messungen in der Mischung mit SPB100 durchgeführt. Dabei erreichte eine Formulierung von 7,5% SPB100 und 2,5% DPSD in RTM6 V0-Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit ($t_1 + t_2$) von lediglich 1,4 s und eine Mischung von 5% und 5% der jeweiligen Verbindungen eine V0-Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit von 8 s.

6.2.4. Zusammenfassung der Ergebnisse der Phosphor-Silizium-Untersuchungen

Die beschriebenen Untersuchungen haben gezeigt, dass die Wahl der Phosphor- und Siliziumspezies bei der Beobachtung von Synergismen oder Antagonismen, den Flammenschutz betreffend, entscheidend ist. Außerdem hängen die flammeschützenden Eigenschaften maßgeblich von der Harzmatrix und der möglichen Faserverstärkung ab.

Als vielversprechende Siliziumverbindung, sowohl in Synthesen von phosphor- und siliziumhaltigen Molekülen als auch als reaktive Verbindung in der Harzmatrix, hat sich Diphenylsilandiol gezeigt. Mit dem synthetisierten Si-P konnten sehr gute flammeschützende Eigenschaften im Reinharz erreicht werden. Auch Formulierungen, die Diphenylsilandiol und SPB100 enthielten, zeigten in UL94 Tests des Reinharzes eine hohe Effektivität.

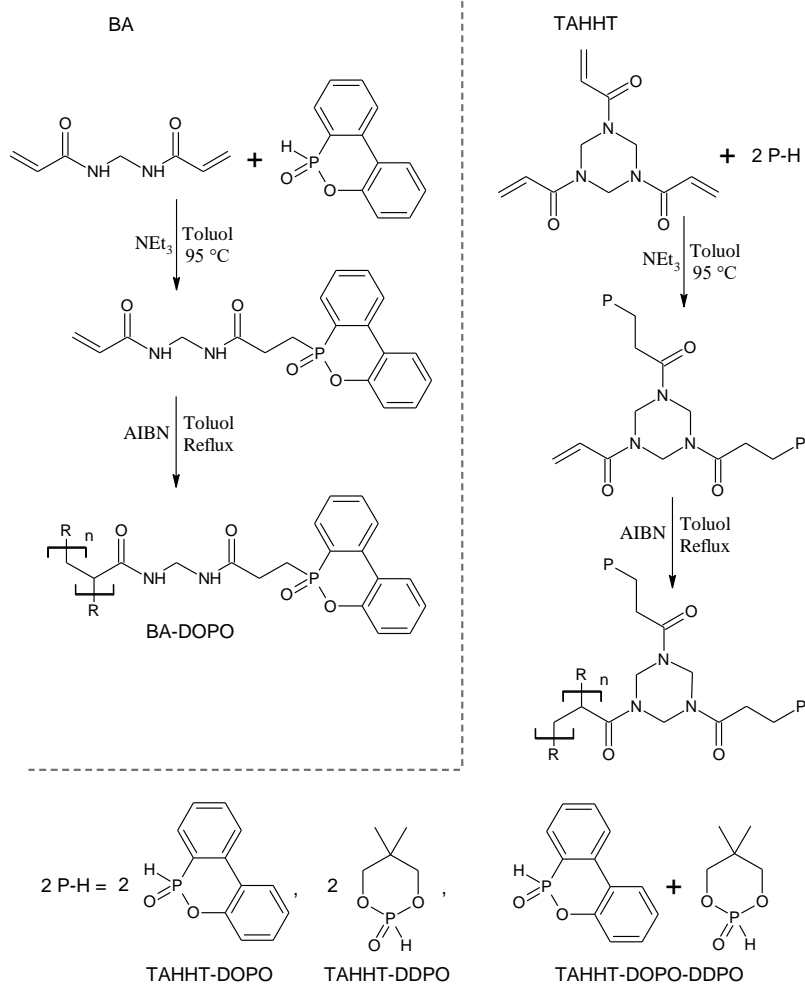
Die Einarbeitung von Fasern hingegen zeigte gegenteilige Ergebnisse. Hier konnte Diphenylsilandiol in Si-P oder in Kombination mit DOPO-HQ keinen zufriedenstellenden erhöhten Flammenschutz zeigen. Da diese Arbeit sich aber mit der Entstehung lungengängiger Faserbruchstücke beim Abbrand kohlenstofffaserverstärkter Epoxidharze beschäftigt und dieser Einfluss noch ungeklärt ist, wird in Kapitel 8.2 auf diesen Aspekt näher eingegangen. Wie durch die Formulierungen von SPB100 und NPF400 in RTM6 ersichtlich ist, liefert bereits eine geringere Menge an SPB100 einen ausreichenden Flammenschutz, während NPF400 potenziell eine Schutzschicht während des Abbrands der Matrix auf den Fasern ausbilden kann.

6.3. Phosphorhaltige Polyacrylamide als Flammschutzmittel

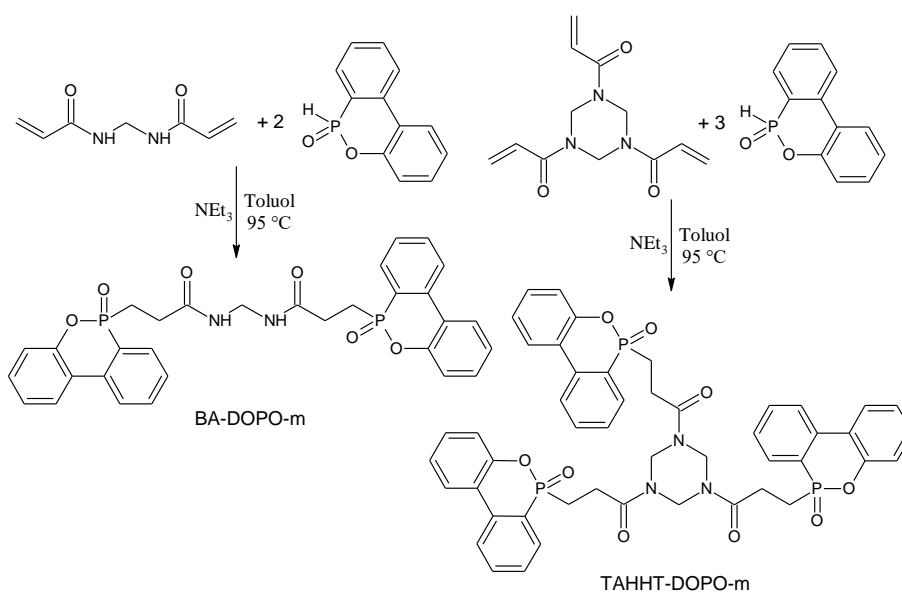
Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde eine Flammschutzmittelklasse entwickelt, die ohne hohen präparativen Aufwand synthetisiert und vielseitig auf die jeweilige flammzuschützende Anwendung angepasst werden kann: phosphorhaltige Polyacrylamide. Dabei spielen mögliche Anpassungen des Flammschutzmechanismus als auch der thermischen Stabilität eine Rolle. Weiterhin wurde eine polymere Lösung realisiert zur Verhinderung eines möglichen *Leachings* (Auswaschen) und der Beibehaltung der außerordentlichen Matrixharzeigenschaften im Hinblick auf mechanische und thermische Eigenschaften des späteren Bauteils. Dies ist ein aktueller Trend in der Literatur.^{8–10,84,118–122} Außerdem enthalten diese Verbindungen Stickstoff. Untersuchungen mit Triazinen¹²³ oder Phosphazenen¹²⁴ zeigten in der Literatur einen synergistischen Effekt von Phosphor- und Stickstoffeinheiten.

Es wurden multifunktionelle Acrylamide wie Bisacrylamid (BA) und 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin (TAHHT) verwendet um diese polymeren phosphor- und stickstoffhaltigen Flammschutzmittel zu synthetisieren. Dabei wurde ein Teil der Doppelbindungen durch eine Phospha-Michael-Addition mit DOPO oder DDPO umgesetzt. DOPO und DDPO wurden gewählt, da das Phosphor in diesen Verbindungen unterschiedliche chemische Umgebungen besitzt. Während DOPO eine C/H-reiche Umgebung bietet, bietet DDPO eine O-reiche Umgebung. Somit ist DOPO dafür prädestiniert flammeschützend in der Gasphase zu wirken und DDPO für eine Wirkung in der kondensierten Phase. Die Synthese mit anschließender radikalischer Polymerisation der überbleibenden Doppelbindungen ist schematisch in Schema 6.5 gezeigt. Es handelt sich um eine Ein-Topf-Synthese. Je nach Verhältnis von phosphorhaltigen Molekülen zu Doppelbindungen und der Wahl der Phosphorverbindung können die Eigenschaften des resultierenden Polymers eingestellt werden. Dazu wurden aufwändige Untersuchungen durchgeführt, um die entsprechenden Verhältnisse für die unterschiedlichen Eigenschaften zu optimieren. Tabelle 6.16 zeigt die endgültig gewählten Verhältnisse und die resultierenden Eigenschaften, einschließlich (wenn vorhanden) einer mittels DSC bestimmten Glasübergangstemperatur, der erhaltenen Polymere. Neben den reinen Spezies TAHHT-DOPO und TAHHT-DDPO wurde auch eine Mischspezies TAHHT-DOPO-DDPO synthetisiert. Zusätzlich sind in Tabelle 6.16 auch die niedermolekularen Verbindungen angegeben, deren Synthese in Schema 6.6 dargestellt ist.

Für TAHHT konnte die zweifache Addition von DOPO sehr gut gesteuert werden, da die doppelt funktionalisierte Verbindung aus der Toluol-Lösung ausfiel und nur noch bedingt für weitere Reaktionen mit DOPO zur Verfügung stand. DSC-Messungen zeigten, dass BA über die NH-Funktionen in der Lage ist bei Temperaturen höher als 170 °C mit TGMDA zu reagieren, was entscheidend ist für spätere Materialeigenschaften.



Schema 6.5: Schematische Darstellung der Synthese von phosphorhaltigen Polyacrylamiden aus BA, TAHHT, DOPO und DDPO. Die genauen Verhältnisse sind in Tabelle 6.16 wiedergegeben.



Schema 6.6: Schematische Darstellung der Synthese niedermolekularer Verbindungen aus den Acrylamiden BA und TAHHT mit DOPO: BA-DOPO-m und TAHHT-DOPO-m.

Tabelle 6.16: Übersicht der synthetisierten Verbindungen aus BA oder TAHHT und den Phosphorkomponenten DOPO oder DDPO.

Bezeichnung	Acrylamid	Phosphorkomponente	Struktur
BA-DOPO-m	BA	2 Äq. DOPO	niedermolekular
BA-DOPO	BA	1,05 Äq. DOPO	Thermoplast, amorph $T_g(\text{DSC, Onset}) = 113\text{ °C}$
TAHHT-DOPO-m	TAHHT	3,0 Äq. DOPO	niedermolekular
TAHHT-DOPO	TAHHT	2,1 Äq. DOPO	Thermoplast, amorph $T_g(\text{DSC, Onset}) = 110\text{ °C}$
TAHHT-DDPO	TAHHT	1,8 Äq. DDPO	Duroplast $T_g(\text{DSC, Onset}) = 70\text{ °C}$
TAHHT-DOPO-DDPO	TAHHT	1 Äq. DDPO & 1,1 Äq DOPO	Thermoplast, amorph $T_g(\text{DSC, Onset}) = 111\text{ °C}$

Die Acrylamide bilden dabei zusammen mit den Phosphorspezies den Ausgangspunkt für die thermische Stabilität. BA zeigt in der TGA unter Stickstoff bereits ab 163 °C (1% Massenverlust) bzw. 159 °C (5% Massenverlust) den Beginn einer Zersetzung, die in zwei Stufen abläuft. Das erste Maximum der Massenverlustrate liegt bei 180 °C, das zweite bei 381 °C. Das Plateau befindet sich bei etwa 66% Restmasse (270 °C). Der Rückstand bei 800 °C beträgt 13%. Dahingegen zeigt TAHHT eine höhere Thermostabilität. Die Zersetzung beginnt bei 341 °C (1% Massenverlust) bzw. bei 368 °C (5% Massenverlust) und erfolgt in einer Stufe. Das Maximum der Massenverlustrate liegt bei 380 °C. Der Rückstand beträgt bei 800 °C 27%.

Die thermische Stabilität der synthetisierten phosphorhaltigen Acrylamidverbindungen wurde durch TGA bestimmt, deren Ergebnisse in Tabelle 6.17 und Abbildung 6.21 zusammengefasst sind. In Stickstoff werden BA-DOPO und TAHHT-DOPO bei höheren Temperaturen ($T_{95\%} = 281 / 307\text{ °C}$) zersetzt als DDPO-haltige Flammschutzmittel wie TAHHT-DDPO ($T_{95\%} = 255\text{ °C}$). Die thermische Stabilität von TAHHT-DOPO-DDPO ist wie erwartet eine Kombination der thermischen Stabilitäten von TAHHT-DOPO und TAHHT-DDPO mit $T_{95\%}$ von 268 °C. Der Rückstand ist am höchsten für TAHHT-DDPO mit 19%. In Luft liegt der Beginn der Zersetzung bei ähnlichen Temperaturen wie in Stickstoff. In einer ersten Stufe erfolgt die Charbildung. Der Rückstand nach dieser Stufe ist mit 33% bei 419 °C am höchsten für TAHHT-DDPO. Dieser Rückstand wird dann bei den einzelnen Proben in einer zweiten Stufe langsam zersetzt. Im Gegensatz zu den literaturbekannten phosphorhaltigen Acrylatverbindungen⁸¹, deren DOPO-haltiges Derivat sich erst ab etwa 380 °C ($T_{98\%}$) in Stickstoff zersetzt, zersetzen sich die Polyacrylamide bei niedrigeren Temperaturen (BA-DOPO: $T_{95\%}$ ca. 280 °C, TAHHT-DOPO: $T_{95\%}$ ca. 310 °C), was speziell für die Anwendung in Epoxidharzen erstrebenswert ist. Für die Temperaturen bei der

Epoxidharzverarbeitung (bis maximal 200 °C) reichen die thermischen Stabilitäten aus und trotzdem sind sie gering genug, sodass das Flammenschutzmittel bei der Zersetzung der Matrix bereits aktiv ist. Außerdem besitzen die untersuchten Acrylamidverbindungen eine breite Varianz an thermischen Stabilitäten, sodass durch geschickte Wahl der Komponenten eine Anpassung auf die gewünschte Anwendung möglich ist.

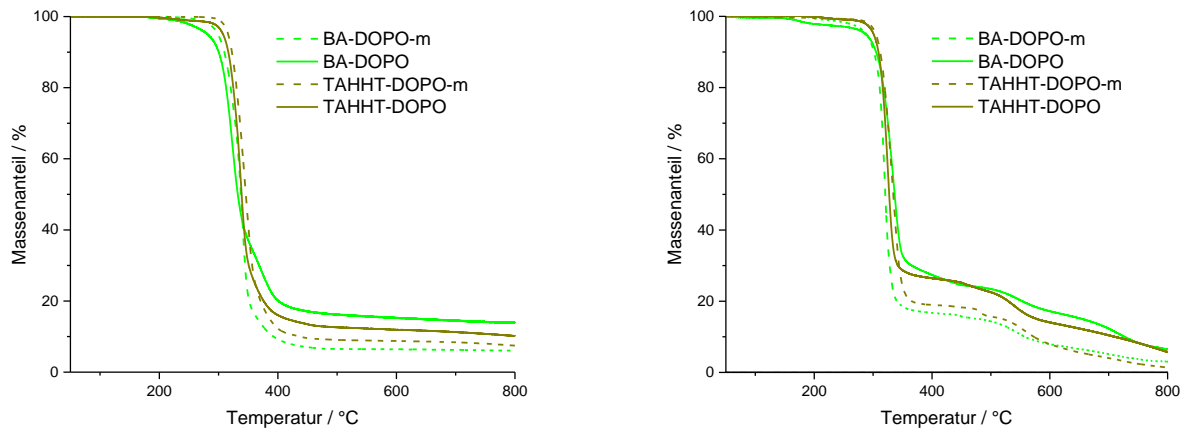


Abbildung 6.21: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Acrylamidverbindungen, Vergleich von niedermolekularen und polymeren Spezies basierend auf BA oder TAHHT und DOPO in Stickstoff (links) und Luft (rechts).

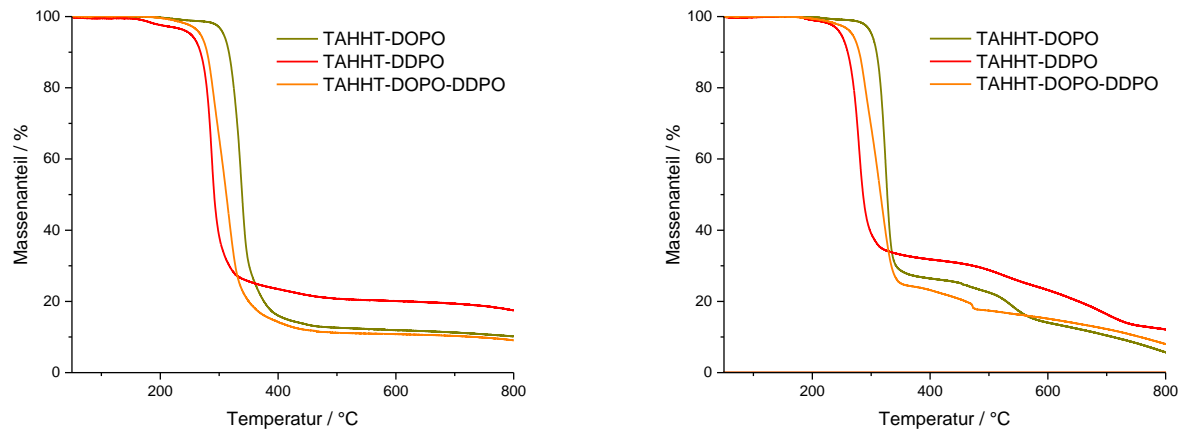


Abbildung 6.22: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Polyacrylamiden, Vergleich unterschiedlicher Phosphorspezies an TAHHT.

Tabelle 6.17: Übersicht der TGA-Ergebnisse für phosphorhaltige Polyacrylamide.

Probe	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
BA-DOPO-m, N ₂	340	271	300	6 (800 °C)
BA-DOPO	323	220	281	15 (800 °C)
TAHHT-DOPO-m	345	299	316	7 (800 °C)
TAHHT-DOPO	337	231	307	10 (800 °C)
TAHHT-DDPO	287	181	255	19 (800 °C)
TAHHT-DOPO-DDPO	315	220	268	9 (800 °C)
BA-DOPO-m, Luft	I 318 II 541	211	288	16 (435 °C) 3 (800 °C)
BA-DOPO	I 335 II 549 III 717	178	290	25 (453 °C) 7 (800 °C)
TAHHT-DOPO-m	I 334 II 412 III 552	283	305	19 (412 °C) 2 (800 °C)
TAHHT-DOPO	I 372 II 543	263	302	27 (400 °C) 6 (800 °C)
TAHHT-DDPO	I 280 II 526 III 699	209	250	33 (419 °C) 14 (800 °C)
TAHHT-DOPO-DDPO	I 317 II 472	213	268	22 (420 °C) 8 (800 °C)

Es wurden unterschiedliche Anteile der synthetisierten Flammenschutzmittel in das Epoxidharz RTM6 eingearbeitet. Von diesen Proben wurde zunächst mittels DMA die Glasübergangstemperatur als Maximum des Verlustfaktors $\tan(\delta)$ bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.18 zusammengefasst dargestellt. Mit steigendem Anteil an Flammenschutzmittel in der Matrix sinkt die Glasübergangstemperatur. Ein signifikanter Unterschied zwischen den verschiedenen acrylamidbasierten Flammenschutzmitteln ist nicht zu erkennen. Die größte Erniedrigung der Glasübergangstemperatur ist bei der Probe mit 10% TAHHT-DDPO zu beobachten. Dieser Unterschied von 13 °C wird in der Literatur als geringe Erniedrigung klassifiziert.^{8,10} Für Anwendungen, die eine höhere Glasübergangstemperatur benötigen, kann das Harz zusätzlich bei 200 °C nachgetempert werden.

Tabelle 6.18: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit Flammschutzmitteln aus BA, TAHHT, DOPO und DDPO.

Probe	$T_g(\text{Max}(\tan(\delta))) / ^\circ\text{C}$
RTM6	215
+ 10% BA-DOPO-m	207
+ 5% BA-DOPO	213
+ 7,5% BA-DOPO	202
+ 10% BA-DOPO	208
+ 5% TAHHT-DOPO-m	215
+ 10% TAHHT-DOPO-m	206
+ 5% TAHHT-DOPO	215
+ 10% TAHHT-DOPO	207
+ 5% TAHHT-DDPO	213
+ 7,5% TAHHT-DDPO	209
+ 10% TAHHT-DDPO	202
+ 5% TAHHT-DOPO-DDPO	207
+ 7,5% TAHHT-DOPO-DDPO	204
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	204

Von Proben mit 10% Flammschutzmittel wurden TGA-Messungen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.19, Abbildung 6.23 und Abbildung 6.24 zusammengefasst dargestellt.

In Stickstoff sind einstufige Zersetzungsprozesse zu erkennen. Die Temperaturen $T_{99\%}$ und $T_{95\%}$ als Maß für die beginnende Zersetzung sind für alle geprüften Flammschutzmittel erniedrigt, wodurch die flammeschützende Wirkung wie gewünscht bereits vor Zersetzung der Matrix eintreten kann. Der Rückstand ist für alle flammgeschützten Proben erhöht, was auf *Char*bildung hindeutet. Er ist mit 19% für die Probe mit 10% TAHHT-DDPO in RTM6 am höchsten. Dieser hohe Rückstand zeigt einen starken *charring*-Effekt von TAHHT-DDPO in RTM6 durch die Bildung von Polyphosphorsäure und der Katalyse der Carbonifizierung des gehärteten Harzes.^{99,100} Dieser *Char* ist eine effektive Barriere gegen Hitze bei der Verbrennung des Materials.

In Luft sind zwei ausgeprägte Zersetzungsstufen zu erkennen. Wie in Kapitel 6.1 beschrieben wurde, werden für Epoxidharze drei Stufen in Luft angenommen,^{101,102} jedoch ist der Schritt in dem gebundenes Wasser austritt für RTM6 nicht ausgeprägt genug um ihn in der TGA zu beobachten.

Die hier zuerst beobachtete Stufe zwischen 200 und 450 °C ist die Zersetzung des Materials in einen stabilen *Char* und flüchtige Substanzen. DOPO-haltige Acrylamidverbindungen setzen in dieser Stufe mehr flüchtige Stoffe frei als DDPO-haltige Acrylamide, wodurch der Rückstand vor der zweiten Stufe niedriger ist und Gasphasenaktivität angenommen wird. DDPO-haltige Acrylamidverbindungen zeigen

dahingegen eher Festphasenaktivität durch *Char*bildung. Der entstandene *Char* wird in der zweiten Stufe bei Temperaturen über 450 °C weiter zersetzt.

Es ist kein signifikanter Wirkunterschied zwischen der niedermolekularen und der polymeren Spezies zu erkennen.

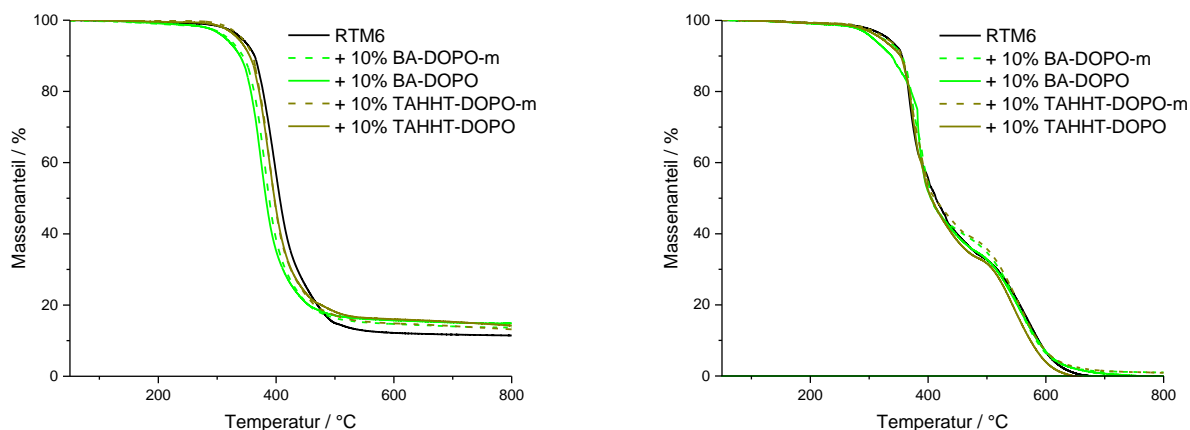


Abbildung 6.23: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Acrylamidverbindungen in RTM6, Vergleich von niedermolekularen und polymeren Spezies basierend auf BA oder TAHHT und DOPO in Stickstoff (links) und Luft (rechts).

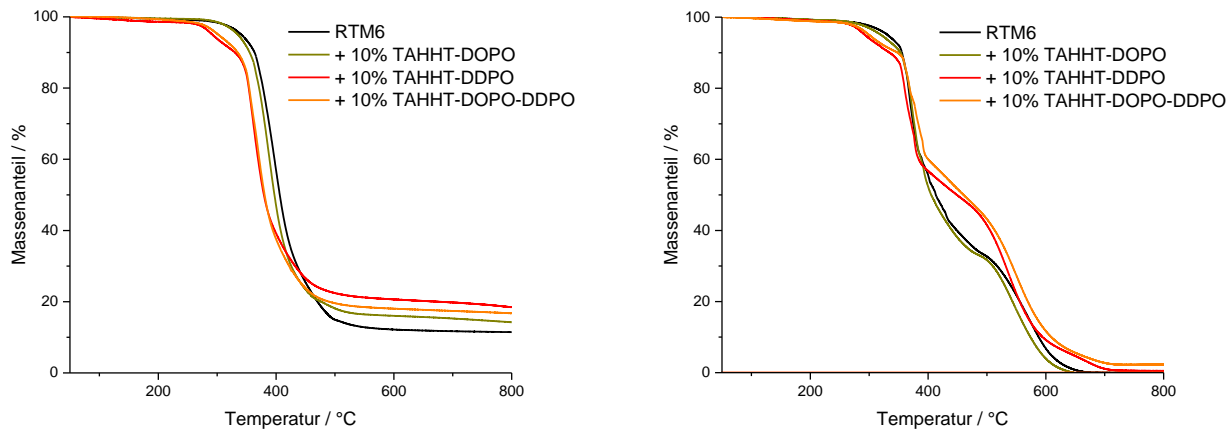


Abbildung 6.24: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Polyacrylamiden in RTM6, Vergleich unterschiedlicher Phosphorspezies an TAHHT.

Tabelle 6.19: Übersicht der TGA-Ergebnisse für phosphorhaltige Polyacrylamide in RTM6.

Probe	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
RTM6, N ₂	379	265	341	10 (800 °C)
+ 10% BA-DOPO-m	378	200	318	14 (800 °C)
+ 10% BA-DOPO	373	211	314	15 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO-m	386	300	341	13 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO	389	284	335	14 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DDPO	362	170	293	19 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	371	216	301	17 (800 °C)
RTM6, Luft	I 369 II 572	229	331	33 (492 °C) 0 (800 °C)
+ 10% BA-DOPO-m	I 373 II 552	222	322	40 (456 °C) 1 (800 °C)
+ 10% BA-DOPO	I 384 II 555	198	305	34 (488 °C) 0 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO-m	I 373 II 552	256	328	41 (455 °C) 1 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO	I 373 II 546	212	318	34 (479 °C) 0 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DDPO	I 360 II 376 III 537	198	293	52 (433 °C) 1 (800 °C)
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	I 301 II 368 III 550	190	301	51 (454 °C) 3 (800 °C)

Von den Proben wurden im nächsten Schritt UL94-V-Messungen durchgeführt. Die auf Bisacrylamid basierenden Flammenschutzmittel erhalten bei gleichem Anteil in der RTM6-Matrix schlechtere Klassifizierungen. Mit 10% erreichen sie nur V1-Klassifizierungen, während alle anderen Flammenschutzmittel mit diesem Anteil bereits V0-Klassifizierungen erreichen. Die Brandzeiten für DDPO-haltige Flammenschutzmittel sind besser als für DOPO-haltige Flammenschutzmittel. Dies wird auch erwartet, da im Reinharz die Festphasenaktivität durch die geringere Oberfläche effektiver ist.

Es wurden zusätzlich faserverstärkte Proben mit 10% Flammenschutzmittelanteil in der Matrix hergestellt. Die Kohlenstofffasern wirken als inerte Füller, wodurch alle verstärkten flammgeschützten Proben eine V0-Klassifizierung erreichten.

Unter erzwungenen Bedingungen wurden unverstärkte Proben mit einer Dicke von 4 mm bei einem Wärmefluss von 35 kW·m⁻² in einem *Cone*-Kalorimeter verbrannt. Dieser Wärmefluss ist besonders dazu geeignet, die Brandeigenschaften zu bestimmen. Für faserverstärkte Proben einer Dicke von 2 mm wurden 60 kW·m⁻² verwendet um innerhalb von 20 min den Faserabbau quantifizieren zu können (s. Kapitel 8.2). Die HRR-Kurven sind in Abbildung 6.25 und Abbildung 6.26 gegen die Bestrahlungszeit aufgetragen. Wichtige Werte wie t_{ti}, pHRR, THR, MARHE und TSR sind in Tabelle 6.21 zusammengefasst. Für 2 mm dicke Proben wurde ein Testende von 300 s definiert und für Proben mit 4 mm Dicke ein Testende von 500 s zur Auswertung der Summenparameter. Da der verwendete Prozess zur Herstellung der Faserverbundproben zu unterschiedlichen Faservolumenanteilen führt, wird in der

Tabelle zusätzlich die Größe X eingeführt, die den Massenanteil von brennbarem Material (entsprechend der Matrix) an der Gesamtprobenmasse angibt. Die TSR und die THR werden jeweils auf den Faktor normiert.

Tabelle 6.20: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.

Probe	Mittlere t_{1+2} pro Probe in s	UL94V-Klassifizierung
RTM6	Abbrand bis Probenhalter	n.b.
+ 5% BA-DOPO-m	Abbrand bis Probenhalter	n.b.
+ 10% BA-DOPO-m	19	V1
+ 5% BA-DOPO	Abbrand bis Probenhalter	n.b.
+ 7,5% BA-DOPO	26	V1
+ 10% BA-DOPO	23	V1
+ 5% TAHHT-DOPO-m	24	V1
+ 10% TAHHT-DOPO-m	6	V0
+ 5% TAHHT-DOPO	27	V1
+ 10% TAHHT-DOPO	8	V0
+ 5% TAHHT-DDPO	18	V1
+ 7,5% TAHHT-DDPO	5	V0
+ 10% TAHHT-DDPO	4	V0
+ 5% TAHHT-DOPO-DDPO	23	V1
+ 7,5% TAHHT-DOPO-DDPO	11	V0
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	5	V0
RTM6 + CF	-	V0
+ 10% BA-DOPO-m	-	V0
+ 10% BA-DOPO	-	V0
+ 10%TAHHT-DOPO-m	-	V0
+ 10% TAHHT-DOPO	-	V0
+ 10% TAHHT-DDPO	-	V0
+ 10%TAHHT-DOPO-DDPO	-	V0

Tabelle 6.21: Ergebnisse der *Cone*-Kalorimetrie (unverstärkte Proben: 4 mm, verstärkte Proben: 2 mm).

Probe	tti / s	pHRR / kW·m ⁻²	THR·X ⁻¹ / MJ·m ⁻²	MARHE / kW·m ⁻²	TSR·X ⁻¹ / m ² ·m ⁻²	THR·ML ⁻¹ / kW·m ⁻² ·g ⁻¹	Rückstand / %	X
RTM6	94 ± 1	1715 ± 58	104 ± 1	550 ± 6	5601 ± 31	2,25	4 ± 2	1
+ 10% BA-DOPO-m	93 ± 2	926 ± 78	97 ± 3	394 ± 8	6522 ± 49	1,98	1 ± 1	1
+ 10% BA-DOPO	93 ± 5	911 ± 20	91 ± 1	381 ± 14	6565 ± 145	1,98	1 ± 1	1
+ 10% TAHHT-DOPO-m	119 ± 19	1059 ± 48	86 ± 3	375 ± 26	6132 ± 110	1,86	1 ± 1	1
+ 10% TAHHT-DOPO	98 ± 12	1092 ± 54	89 ± 2	401 ± 22	6458 ± 51	1,85	2 ± 0	1
+ 10% TAHHT-DDPO	81 ± 2	1419 ± 8	85 ± 2	421 ± 3	3853 ± 17	2,19	3 ± 0	1
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	85 ± 1	1278 ± 30	85 ± 3	416 ± 8	5160 ± 123	1,97	2 ± 0	1
RTM6 + CF	31 ± 2	492 ± 19	72 ± 1	242 ± 5	3763 ± 165	2,51	59 ± 1	0,43
+ 10% BA-DOPO-m	32 ± 5	384 ± 53	63 ± 3	203 ± 16	5815 ± 600	2,05	56 ± 1	0,49
+ 10% BA-DOPO	38 ± 1	436 ± 30	57 ± 8	202 ± 3	4780 ± 387	1,96	59 ± 5	0,48
+ 10% TAHHT-DOPO-m	31 ± 1	346 ± 21	60 ± 1	193 ± 4	5610 ± 49	1,87	53 ± 1	0,52
+ 10% TAHHT-DOPO	34 ± 1	476 ± 75	70 ± 3	234 ± 11	5070 ± 283	2,17	54 ± 1	0,52
+ 10% TAHHT-DDPO	29 ± 4	388 ± 52	67 ± 4	218 ± 22	4277 ± 369	2,37	59 ± 1	0,50
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	37 ± 3	456 ± 58	69 ± 2	228 ± 13	5269 ± 136	2,21	55 ± 1	0,52

X: Verhältnis der Masse der Matrix zu der Masse der Probe.

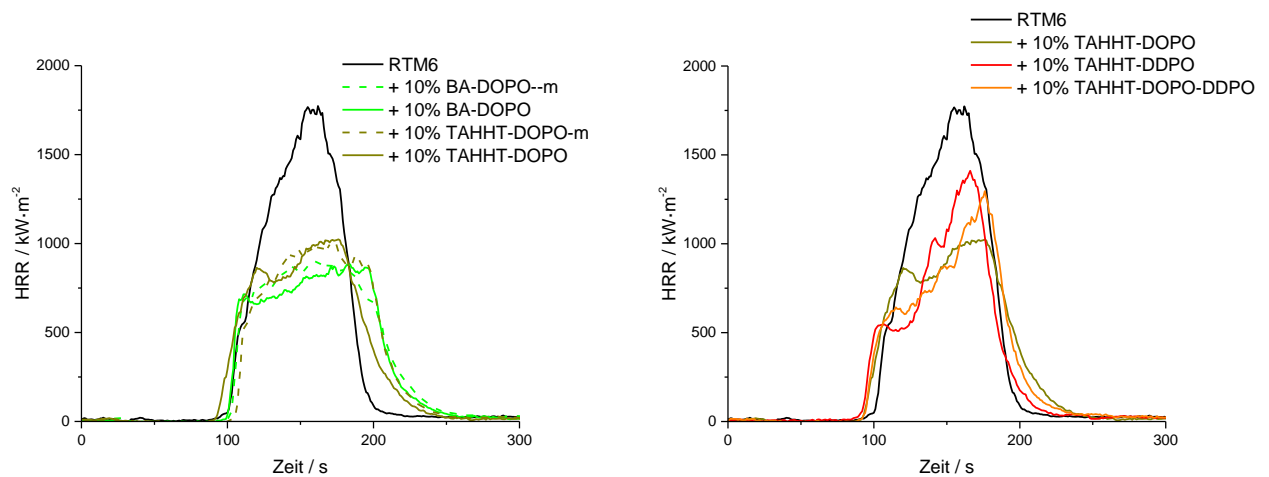


Abbildung 6.25: HRR-Kurven der mit acrylamidbasierten Flammenschutzmitteln modifizierten Reinharzproben (4 mm Dicke, 35 kW·m⁻²). Links: Vergleich der niedermolekularen und polymeren Verbindungen, rechts: Vergleich der unterschiedlichen Phosphorspezies.

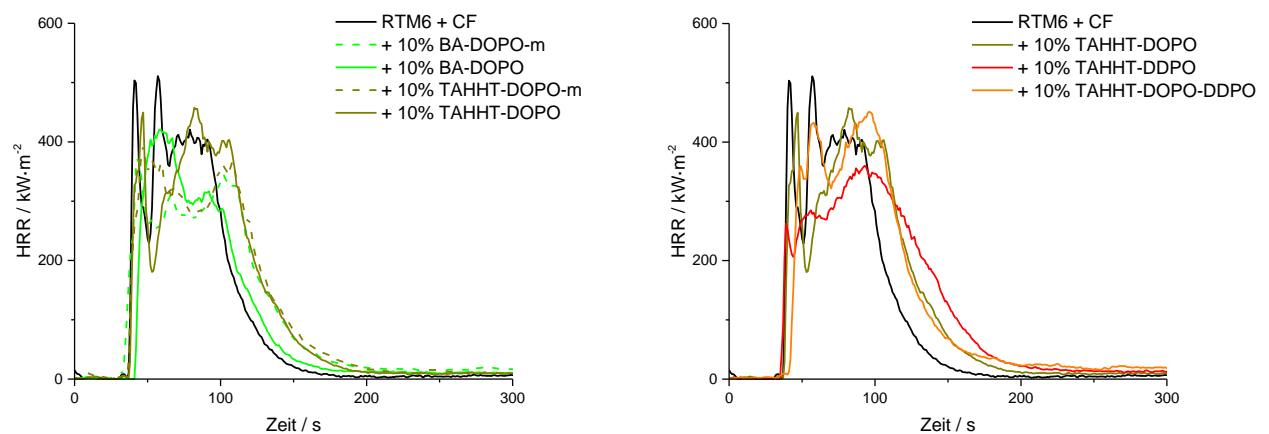


Abbildung 6.26 HRR-Kurven der mit acrylamidbasierten Flammenschutzmitteln modifizierten Faserverbundmaterialien (2 mm Dicke, 60 kW·m⁻²). Links: Vergleich der niedermolekularen und polymeren Verbindungen, rechts: Vergleich der unterschiedlichen Phosphorspezies.

Die HRR der RTM6-Probe zeigt einen scharfen Peak, was für eine schnelle kontinuierliche Verbrennung spricht. Flammgeschützte Proben zeigen eine niedrigere HRR kurz nach der Entzündung und ein Maximum, das ungefähr bei der Testzeit des Maximums der nicht-flammgeschützten Probe liegt. Die Einarbeitung eines Flammenschutzmittels führt zu niedrigeren pHRR-, THR- und MARHE-Werten. Die Erniedrigung der pHRR ist am größten für TAHHT-DOPO mit 36%. Literatur¹¹⁸ zeigte ähnliche Effekte für DOPO- und DDPO-haltige Flammenschutzmittel in RTM6. Im Besonderen führt die Einarbeitung von TAHHT-DDPO zu einer Erniedrigung der HRR direkt nach der Entzündung der Probe, was essenziell für den weiteren Verbrennungsprozess ist und die Entstehung von *Char* anzeigt.¹⁰³ Die Einarbeitung von

TAHHT-DOPO verzögert die Entzündung der Probe, während DDPO-haltige Polyacrylamide die t_{ti} erniedrigen. Dabei handelt es sich um eine charakteristische Beobachtung, da die Gasphasenaktivität von DOPO die Entzündung inhibiert und die Bildung von *Char* erst während des Verbrennungsvorgangs stattfindet. Die Gasphasenaktivität der DOPO-haltigen Acrylamidverbindungen wird zusätzlich durch den Wert der TSR bestätigt, der höher ist als bei den DDPO-haltigen Polyacrylamiden. Ein Unterschied der HRR und signifikanten Parameter zwischen niedermolekularen Verbindungen (BA-DOPO-m und TAHHT-DOPO-m) und den analogen polymeren Verbindungen (BA-DOPO und TAHHT-DOPO) ist nicht zu erkennen.

Die HRR-Kurven der faserverstärkten Proben zeigen charakteristische Unterschiede zu den unverstärkten Proben. Die scharfen Peaks zeigen Delaminationen einzelner Schichten. Durch die Gase, die zwischen diese Schichten dringt und die als Hitzebarriere dient, verbrennen die delaminierten Schichten schnell und heftig. Allgemein werden $pHRR$, THR , $MARHE$ und TSR erniedrigt. Die Einarbeitung der Flammschutzmittel zeigt ähnliche Veränderungen wie die unverstärkten Proben. Durch den hohen Wärmefluss von $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$, der zur Beobachtung des Faserabbaus verwendet wird, ist ein genauer Vergleich einzelner Werte nicht möglich, da die Fehlerbereiche relativ breit sind. Abschließend wird der Wert für $THR\cdot ML^{-1}$ als Maß für den Wirkmechanismus des Flammschutzmittels betrachtet. Als Vergleich dient RTM6 mit $2,25 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ für die unverstärkte Probe und $2,51 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$ für die verstärkte Probe. TAHHT-DDPO wirkt demnach hauptsächlich in der Festphase (unverstärkt: $2,19 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$, verstärkt: $2,37 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$) und DOPO-haltige Flammschutzmittel wie TAHHT-DOPO-m (unverstärkt: $1,86 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$, verstärkt: $1,87 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{g}^{-1}$) in der Gasphase, was die oben getroffenen Annahmen zusätzlich unterstützt.

Abbildung 6.27 zeigt REM-Bilder der Rückstände, die nach den *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ entstanden sind. Während reines RTM6 einen sehr instabilen Rückstand, der kleine Löcher mit einem Durchmesser von 50 bis $100 \mu\text{m}$ enthält, bildet, führt die Einarbeitung von phosphorhaltigen acrylamidbasierten Flammschutzmitteln zu stabileren Rückständen mit weniger Löchern. Besonders TAHHT-DDPO zeigt eine durchgängige, schützende Schicht.

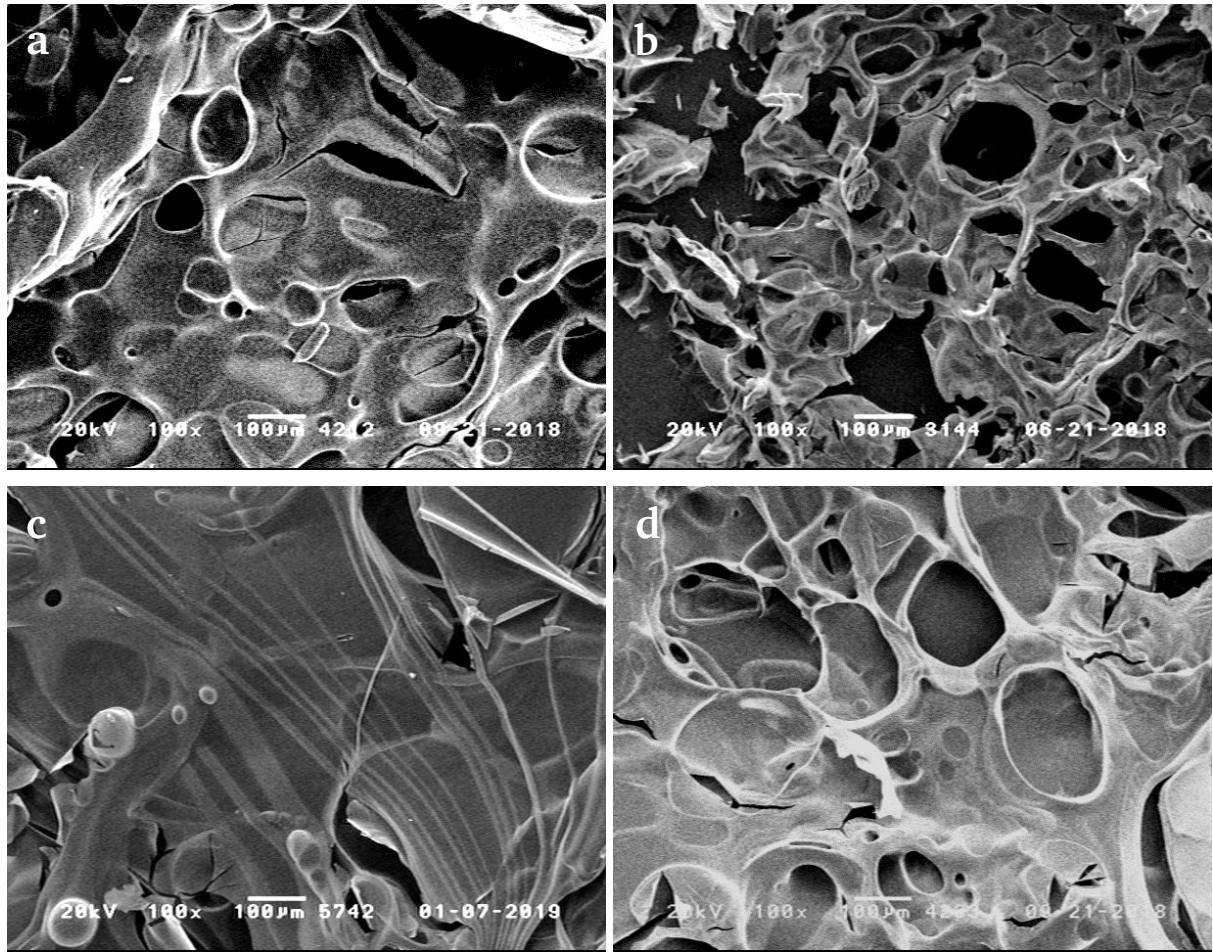
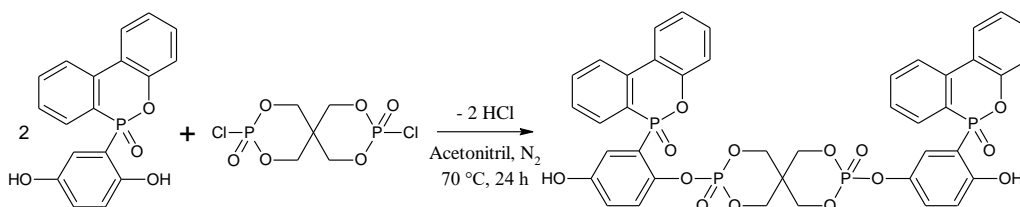


Abbildung 6.27: REM-Bilder der Rückstände nach *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für 600 s: (a) RTM6; (b) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO; (c) RTM6 + 10% TAHHT-DDPO; (d) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.

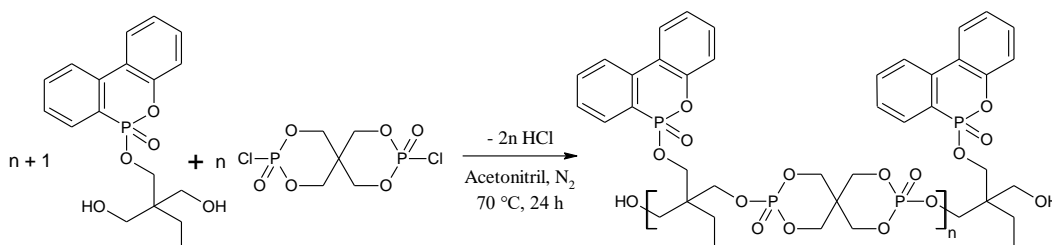
Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass phosphorhaltige Polyacrylamide vielseitige neuartige Flammenschutzmittel sind, die ohne hohen präparativen Aufwand synthetisiert werden können und sehr effizient in RTM6 als Flammenschutzmittel wirken. Die Eigenschaften der Flammenschutzmittel können an die jeweilige Anwendung durch geschickte Auswahl von der Art und dem Verhältnis der Ausgangsverbindungen angepasst werden. Während DOPO-haltige Flammenschutzmittel den effektivsten Flammenschutz der faserverstärkten Proben gewährleisten, wird in Kapitel 8.2 der Schutz der Kohlenstofffasern vor der Zersetzung diskutiert, wobei angenommen wird, dass hierfür besonders die DDPO-haltigen Flammenschutzmittel eine höhere Effektivität zeigen.

6.4. Flamschutzmittel mit unterschiedlichen Phosphorspezies in einem Molekül

In der Literatur^{125,126} wurde ebenfalls ein Synergismus von unterschiedlichen Phosphorspezies untereinander beobachtet. Meisten werden unterschiedliche phosphorhaltige Verbindungen kombiniert um Gasphasenaktivität und Festphasenaktivität in einem Molekül zu kombinieren. In dieser Arbeit wurde zum Einen das, ähnlich der Literatur¹²⁶, Produkt aus DOPO-HQ und Spiro-Cl (Pentaerythritoldiphosphatdichlorid) in einer niedermolekularen Variante getestet, sowie diese Synthese erweitert, indem DOPO-HQ durch das in der Literatur¹²⁷ beschriebene DOPO-TMP (Kondensationsprodukt aus Trimethylolpropan und DOPO-Cl) für die Polymerisation ersetzt wurde. Die Reaktionen sind in Schema 6.7 und Schema 6.8 dargestellt. Die terminalen OH-Gruppen können durch Zugabe eines Katalysators wie Triethanolamin in das Harz während der Vernetzung einreagieren.



Schema 6.7: Reaktion von DOPO-HQ mit Spiro-Cl zu DOPO-HQ-Spiro. Angelehnt an die Literatur¹²⁶.



Schema 6.8: Reaktion von DOPO-TMP mit Spiro-Cl zu DOPO-TMP-Spiro.

Zur Beurteilung der thermischen Stabilität wurden von beiden Verbindungen TGA-Messungen in Stickstoff und Luft durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.28 und Tabelle 6.22 zusammengefasst. DOPO-TMP-Spiro zeigt im Gegensatz zu DOPO-HQ-Spiro eine zweistufige Zersetzung in Stickstoff und der Rückstand bei 800 °C ist mit 28% viel höher als 8% von DOPO-HQ-Spiro. Dieser Unterschied wird alleine durch die verknüpfende Einheit erzeugt. Während eigentlich erwartet wird, dass aromatische Anteile mehr Rückstand erzeugen als aliphatische Anteile, hat die Umgebung des Phosphoratoms im DOPO den größeren Einfluss. Während in der Verbindung mit DOPO-HQ eine P-C-Verknüpfung vorliegt, besitzt die Verbindung mit DOPO-TMP eine P-O-Verknüpfung. Dies führt zusätzlich zum höheren Spiro-Anteil in der polymeren Verbindung zu einem höheren Rückstand in der TGA-Messung.

In Luft hingegen verlaufen beide Zersetzungsprozesse in zwei Stufen. Während der Rückstand nach der ersten Stufe für DOPO-TMP-Spiro mit 62% bei 429 °C höher ist als bei DOPO-HQ-Spiro mit 28% bei 465 °C, ist der Rückstand bei 800 °C für DOPO-TMP-Spiro niedriger mit 6% als für DOPO-HQ-Spiro mit 12%. Das bedeutet, dass der Rückstand von DOPO-TMP-Spiro, der sich in der ersten Stufe bildet, in Luft weniger stabil ist als für DOPO-HQ-Spiro. In Luft wird die sauerstoffärmere Umgebung um das DOPO in der Verbindung mit DOPO-HQ durch den Luftsauerstoff ausgeglichen, sodass nun wiederum der Unterschied zwischen aromatischen (DOPO-HQ) zu aliphatischen Anteilen (DOPO-TMP) überwiegt und in den Rückständen sichtbar wird. Während sich $T_{95\%}$ für beide Verbindungen wenig unterscheiden, liegt $T_{99\%}$ für DOPO-HQ-Spiro um etwa 70 °C höher als für DOPO-TMP-Spiro.

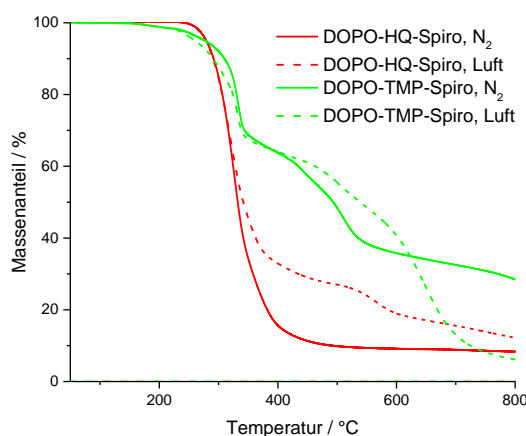


Abbildung 6.28: TGA-Ergebnisse der Verbindungen DOPO-HQ-Spiro und DOPO-TMP-Spiro in Stickstoff und Luft.

Tabelle 6.22: Übersicht der TGA-Ergebnisse von DOPO-HQ-Spiro und DOPO-TMP-Spiro.

Verbindung	T_{\max} / °C	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	Rückstand / %
DOPO-HQ-Spiro, N ₂	326	258	279	8 (800 °C)
DOPO-TMP-Spiro, N ₂	I 333 II 509	190	276	66 (376 °C) 28 (800 °C)
DOPO-HQ-Spiro, Luft	I 320 II 565	258	278	28 (465 °C) 12 (800 °C)
DOPO-TMP-Spiro, Luft	I 332 II 646	194	260	62 (429 °C) 6 (800 °C)

Beide Verbindungen wurden mit einem Massenanteil von 10% in RTM6 eingearbeitet ($T_g(\text{Max}(\tan(\delta)))_{\text{DOPO-HQ-Spiro}} = 206$ °C; $T_g(\text{Max}(\tan(\delta)))_{\text{DOPO-TMP-Spiro}} = 210$ °C). Von den ausgehärteten Formulierungen wurden ebenfalls TGA-Messungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 6.29 und Tabelle 6.23 zusammengefasst dargestellt sind. In RTM6 unterscheiden sich die thermischen Stabilitäten, die durch $T_{99\%}$ und $T_{95\%}$ beschrieben werden, für beide Verbindungen nur wenig. Beide Verbindungen erniedrigen die thermische Stabilität von reinem RTM6 signifikant um etwa 50 °C.

Gleichzeitig erhöhen sie den Rückstand nur wenig um 7% (DOPO-HQ-Spiro) und 4% (DOPO-TMP-Spiro). Zur Überprüfung, ob die Verbindungen überhaupt als Flammenschutzmittel geeignet sind, wurden UL94-V-Messungen durchgeführt. Während 10% DOPO-HQ-Spiro in RTM6 eine V0- Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit ($t_1 + t_2$) von 4 s erreichen, erreichen 10% DOPO-TMP-Spiro in RTM6 nur eine V1-Klassifizierung mit einer mittleren Nachbrennzeit von 15 s. DOPO-C-Verbindungen, wie sie in DOPO-HQ vorliegen, wirken effektiver in der Gasphase als DOPO-O-Verbindungen wie in DOPO-TMP.

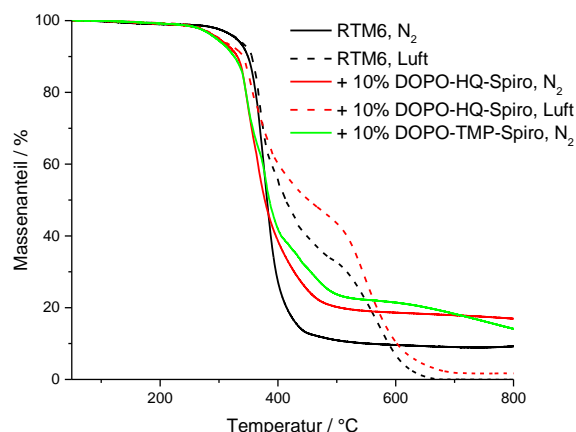


Abbildung 6.29: TGA-Ergebnisse der Formulierungen von 10% DOPO-HQ-Spiro und 10% DOPO-TMP-Spiro in RTM6.

Tabelle 6.23: Übersicht der TGA-Ergebnisse von den Formulierungen 10% DOPO-HQ-Spiro und 10% DOPO-TMP-Spiro in RTM6.

Verbindung	T_{\max} / °C	$T_{99\%}$ / °C	$T_{95\%}$ / °C	Rückstand / %
RTM6, N_2	379	265	341	10 (800 °C)
+ 10% DOPO-HQ-Spiro	347	217	292	17 (800 °C)
+ 10% DOPO-TMP-Spiro	345	224	294	14 (800 °C)
RTM6, Luft	I 369 II 572	229	331	33 (492 °C) 0 (800 °C)
+ 10% DOPO-HQ-Spiro	I 355 II 546	232	301	51 (445 °C) 2 (800 °C)

Aufgrund des vielversprechenden UL94-Ergebnisses von DOPO-HQ-Spiro wurden *Cone*-kalorimetrische Messungen in RTM6 durchgeführt. Die Ergebnisse wichtiger Parameter sind in Tabelle 6.24 zusammengefasst. Die HRR-Kurve ist im Vergleich zu reinem RTM6 in Abbildung 6.30 gegen die Messzeit aufgetragen.

DOPO-HQ-Spiro verringert die t_{ti} im Vergleich zu reinem RTM6, was bereits in dieser Arbeit (Kapitel 6.2) beschrieben wurde. Gleichzeitig verringert es aber auch die HRR direkt nach dem Entzünden der Probe und verschiebt den pHRR zu späteren Zeiten, wodurch das Verlöschen eines Feuers einfacher und die Fluchtzeit erhöht wird. Die THR wird um etwa 20% verringert und der pHRR sogar

um etwa 35%. Die TSR ist leicht erhöht und der Wert für $\text{THR} \cdot \text{ML}^{-1}$ niedriger als für reines RTM6, was auf Gasphasenaktivität hindeutet, während der Verlauf der HRR und der Rückstand auf gleichzeitig vorliegende Festphasenaktivität hinweisen.

Abbildung 6.34 zeigt die Rückstände nach den *Cone*-kalorimetrischen Messungen ($35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$, 600 s). Die Fläche ist mit Löchern durchsetzt, wodurch das Substrat nicht durchgängig durch eine Barriere abgeschirmt wird. Im Vergleich zu den in Kapitel 6.3 beschriebenen phosphorhaltigen Polyacrylamiden zeigen die hier gezeigten Flammenschutzmittel eine geringere Effektivität.

Tabelle 6.24: Ergebnisse der *Cone*-Kalorimetrie bei $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ unverstärkter Proben mit einer Dicke von 4 mm.

Probe	tti / s	pHRR / $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$	THR / $\text{MJ} \cdot \text{m}^{-2}$	MARHE / $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$
RTM6	94 ± 1	1715 ± 58	104 ± 1	550 ± 6
+ 10% DOPO-HQ-Spiro	83 ± 2	1102 ± 72	81 ± 1	378 ± 10

Probe	TSR / $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{THR} \cdot \text{ML}^{-1}$ / $\text{kW} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{g}^{-1}$	Rückstand / %
RTM6	5601 ± 31	2,25	4 ± 2
+ 10% DOPO-HQ-Spiro	5728 ± 145	1,93	17 ± 1

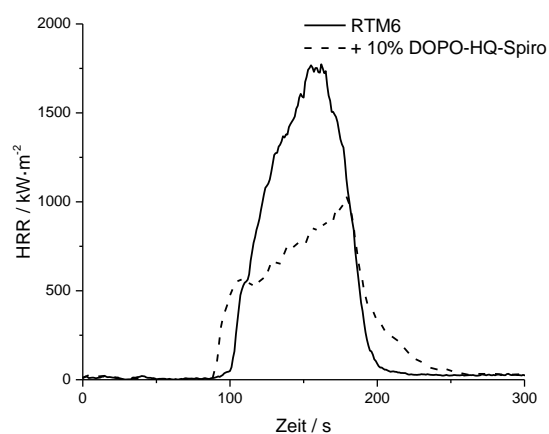


Abbildung 6.30: HRR-Kurven der mit DOPO-HQ-Spiro modifizierten Reinharzproben und RTM6 (4 mm Dicke, $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$).

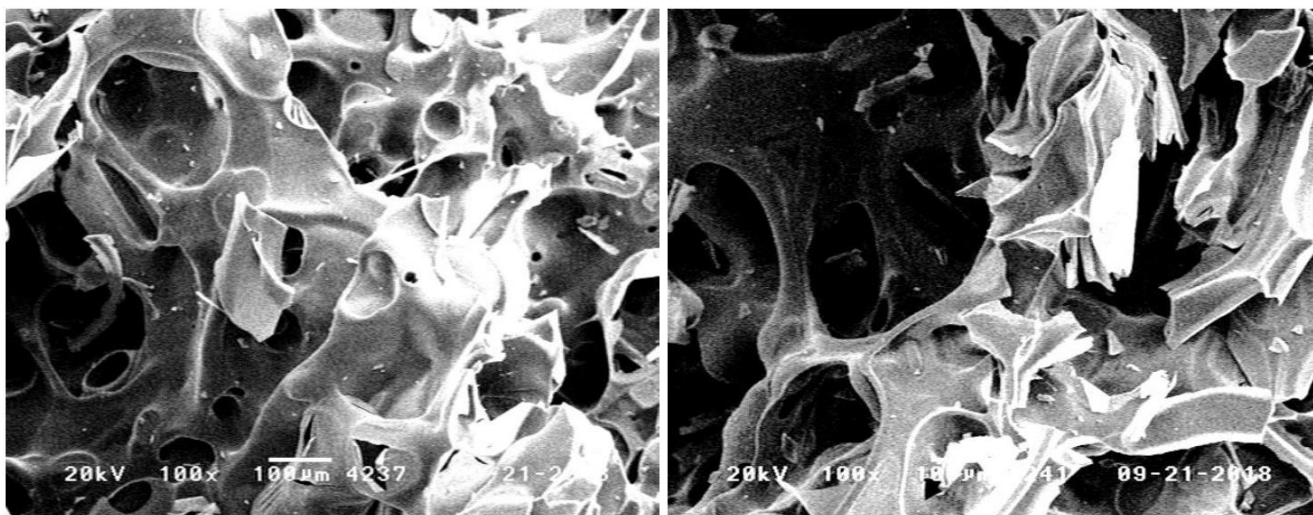


Abbildung 6.31: REM-Bilder der Rückstände aus *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $35 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ nach 10 min: RTM6 + 10% DOPO-HQ-Spiro.

6.5. Flamschutzmittel auf Basis phosphorylierter Salicylsäure als nachwachsendem Rohstoff

Die in Abbildung 6.32 gezeigte phosphorhaltige Verbindung 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on (CBDP) ist in der Literatur^{128,129} beschrieben und kann als nachwachsender Rohstoff aus der Weidenrinde gewonnen werden. Es ist von Interesse zu untersuchen, ob es als Phosphorverbindung für neuartige Flamschutzmittel Verwendung finden kann. Das Potenzial zeigt sich durch die chemische Umgebung des Phosphors, die sauerstoffreich ist, und den hohen aromatischen Anteil der Struktur. Bisher hat diese Verbindung noch keine Anwendung im Bereich des Flamschutzes gefunden. Durch das Vorliegen des Phosphorchlorids können vielseitig Reaktionen mit beliebigen Verbindungen durchgeführt werden um die thermische Stabilität, die Verarbeitbarkeit, die Eigenschaften in Matrixsystemen sowie etwaige Wirkungen den Flamschutz von Kunststoffen betreffend anzupassen.

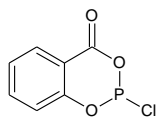
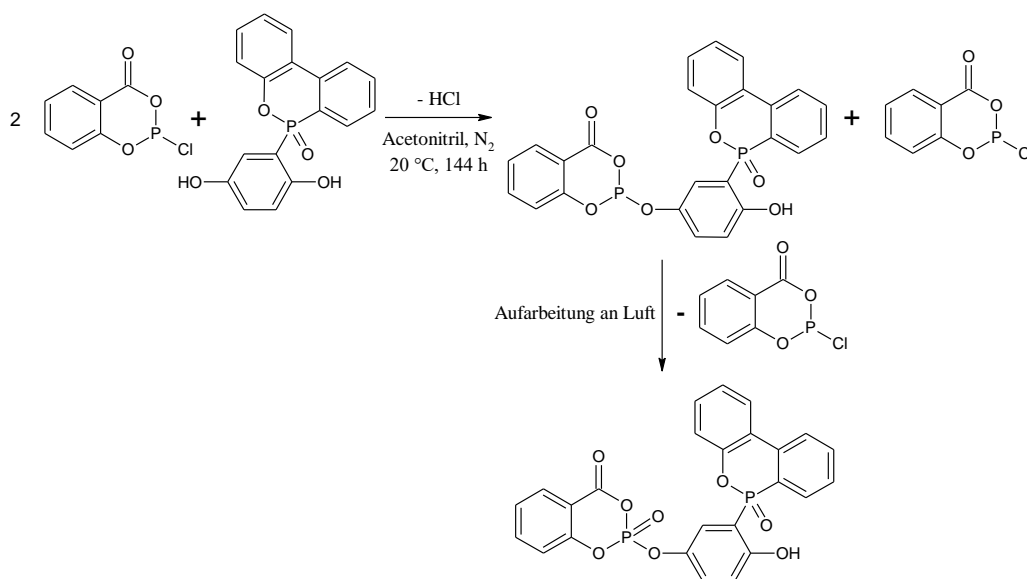


Abbildung 6.32: Chemische Struktur von 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on (CBDP).

Es wurden im Rahmen dieser Arbeit als *proof of concept* verschiedene Reaktionen durchgeführt. Während die Umsetzung mit *N*-Hydroxyphthalimid nicht erfolgreich war, konnte DOPO-HQ mit einem Molekül CBDP umgesetzt werden, wie in Schema 6.9 gezeigt ist. Ursprünglich wurde versucht, das DOPO-HQ vollständig mit zwei Äquivalenten CBDP umzusetzen, was nicht möglich war. Die Umsetzung hat selektiv

nur an einer OH-Gruppe stattgefunden. Bemerkenswert ist zusätzlich, dass eine Autooxidation des Phosphors während der Aufarbeitung stattgefunden hat.



Schema 6.9: Chemische Reaktion von CDBP und DOPO-HQ zu Salicyl_A.

Von der synthetisierten Verbindung (Salicyl_A) wurden TGA-Messungen in Stickstoff und in Luft durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 6.33 und Tabelle 6.25 gezeigt. Der Beginn der Zersetzung, der durch die Temperatur $T_{95\%}$ charakterisiert wird, reicht mit 212 °C aus, damit die Substanz in RTM6 getestet werden kann. Der zweistufige Zerfall spiegelt die beiden Komponenten aus denen diese Verbindung synthetisiert wurde. Die Rückstände bei 800 °C von 17% in Stickstoff und 21% in Luft zeigen die potentielle Festphasenaktivität der Verbindung.

Es wurde eine Py-GC/MS-Messung von Salicyl_A durchgeführt. Das Chromatogramm und die Detektion des Fragments $m/z = 47$ sind in Abbildung 6.34 gezeigt. Bei der Zersetzung des Moleküls wird die ganze DOPO-Einheit als Fragment abgespalten, wodurch dieses potentiell in der Gasphase wirken kann.

Es wurden RTM6-Proben mit einem Anteil von 10% Salicyl_A hergestellt, die in UL94-V-Flammtests eine V1-Klassifizierung mit 13 s mittlerer Nachbrennzeit ($t_1 + t_2$) erhielten.

Eine DSC-Messung der Probe mit 10% Salicyl_A in RTM6 ergab eine Glasübergangstemperatur von 188 °C (Onset), dies ist im Vergleich zu reinem RTM6 (215 °C) eine Erniedrigung um 27 °C. Da die betrachtete Verbindung nur monofunktionell über die Hydroxylgruppe in das Epoxidharznetzwerk eingebunden werden kann, verringert sie die Netzwerkdichte und somit die Glasübergangstemperatur. Dies muss bei weiteren Entwicklungen in Betracht gezogen werden.

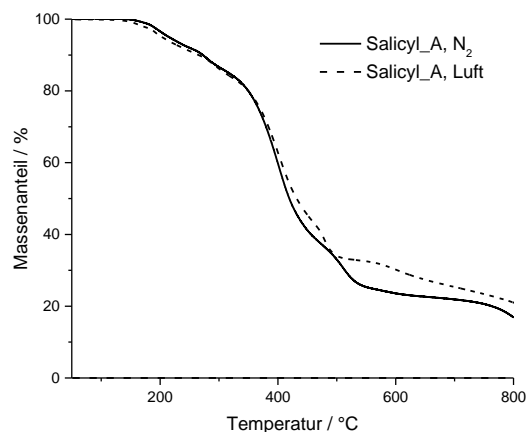


Abbildung 6.33: TGA-Ergebnisse der Verbindung Salicyl_A aus CDBP und DOPO-HQ in Stickstoff und Luft.

Tabelle 6.25: Übersicht der TGA-Ergebnisse von der Verbindung Salicyl_A aus CDBP und DOPO-HQ in Stickstoff und Luft.

Verbindung	T _{max} / °C	T _{99%} / °C	T _{95%} / °C	Rückstand / %
Salicyl_A, N ₂	I 401 II 509	166	212	39 (462 °C) 17 (800 °C)
Salicyl_A, Luft	I 402 II 479	113	196	45 (453 °C) 21 (800 °C)

Diese Ergebnisse zeigen, dass CDBP als potentielle Flammschutzkomponente für Epoxidharze geeignet ist. Dazu müssen jedoch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Unter anderem muss das Molekül ohne weitere Phosphorspezies mit reaktiven Gruppen ausgestattet werden, die in das Epoxidharz einreagieren. So kann die alleinige Wirkung des Moleküls auf die Flammeigenschaften getestet werden. Außerdem muss die Synthese von CDBP selbst optimiert werden, da sie sehr aufwändig ist und die Ausbeute gering ist.

Besonders der hohe Rückstand, der bei der TGA-Messung in Luft gefunden wurde, macht diese Verbindung interessant im Hinblick auf einen späteren Faserschutz beim Abbrand kohlenstofffaserverstärkter Kunststoffe.

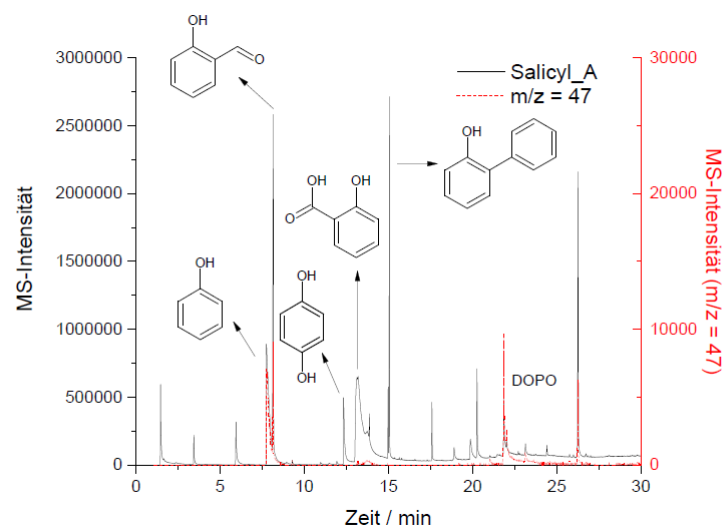


Abbildung 6.34: Py-GC/MS-Ergebnisse von der Reinsubstanz Salicyl_A.

7. Schutz durch Faserbeschichtung

Zum Schutz der Faser ist es naheliegend, sie selbst zu modifizieren. So kann sichergestellt werden, dass der Schutz am effektivsten ist. Da die Kohlenstofffasern eine Schlichte besitzen, die die Faser-Matrix-Anbindung gewährleistet, darf diese Funktionalität nicht eingeschränkt werden. Deshalb wurden für diese Arbeit kugelförmige Partikel zur Beschichtung gewählt, die beliebig funktionalisiert werden können. Als Partikel wurden Siliziumdioxid-Nanopartikel (Silikapartikel) gewählt, die im Stöber-Prozess synthetisiert wurden und anschließend mit (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) oder (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) funktionalisiert wurden. Die Dispersionen in Ethanol wurden im *Dip-Coating*-Verfahren auf Kohlenstofffasergewebe aufgebracht und getrocknet. Die funktionalisierten Partikel sind schematisch in Abbildung 7.1 dargestellt.

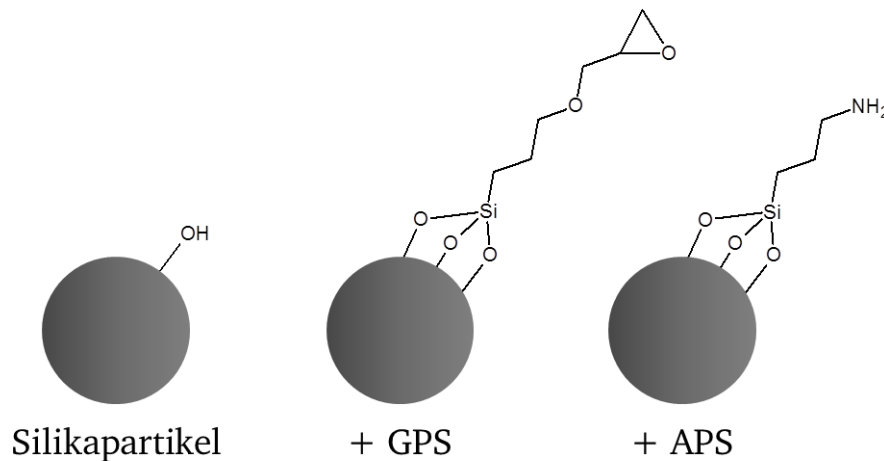
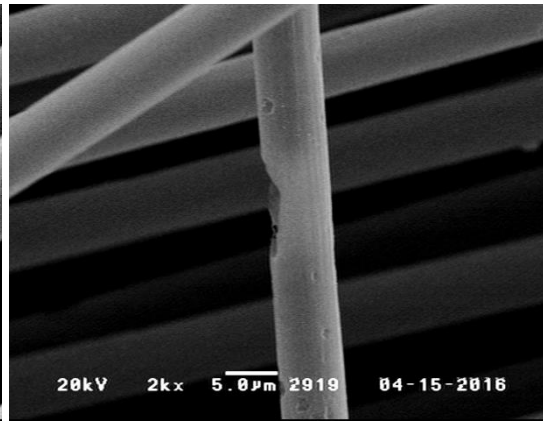
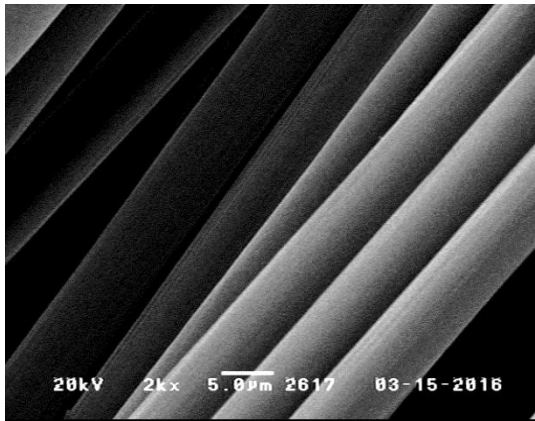


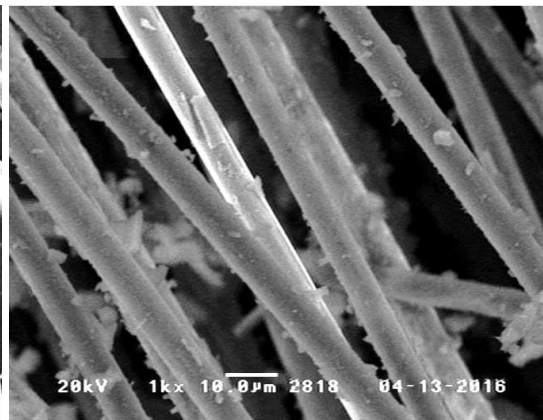
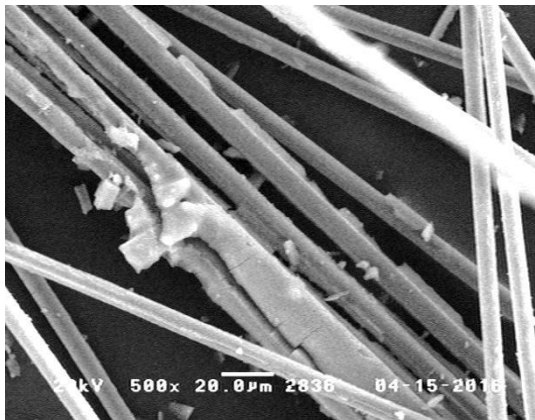
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der im Stöber-Prozess synthetisierten Silikapartikel (links) und der Partikel, die mit GPS (Mitte) oder APS (rechts) funktionalisiert wurden.

Durch die kugelförmige Struktur können, wenn die Schlichte der Kohlenstofffasern dazu passend ist, sowohl die Fasern als auch die Matrix an die Partikel angebunden werden, wodurch die Faser-Matrix-Anbindung weniger negativ beeinflusst werden soll. In Abbildung 7.2 sind verschiedene REM-Bilder von unbehandelten und behandelten Fasern vor und nach thermischer Belastung in der TGA (650 °C, 20 min, Luft) dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass mit GPS beschichtete Partikel die homogenste Beschichtung auf den Fasern bilden, während die anderen Partikel sehr brüchige, lose Schichten bilden. Auch ist zu erkennen, dass mit APS oder GPS funktionalisierte Partikel dazu führen, dass die Kohlenstofffasern unter thermischer Belastung zur Lochbildung neigen, während Fasern, die mit nicht funktionalisierten Partikeln beschichtet waren, keine Lochbildung zeigen und dort der Schutz vor der Oxidation somit erfolgreicher war.

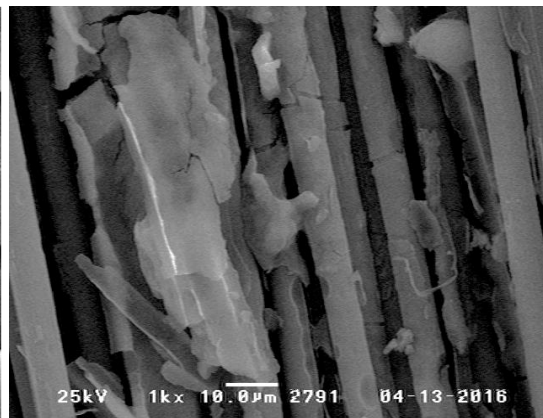
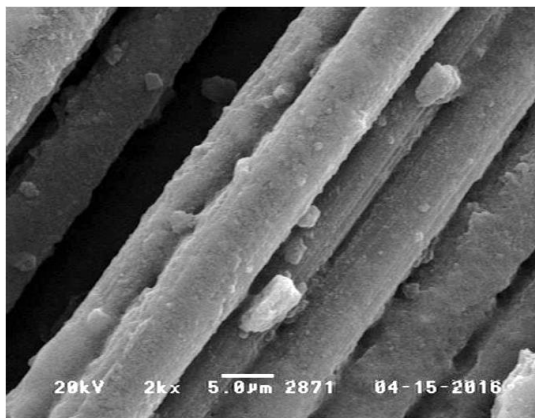
G0939-Gewebe



+ SiO₂-Partikel



+ GPS



+ APS

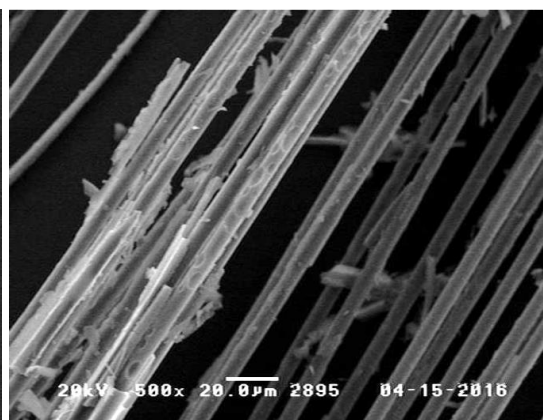
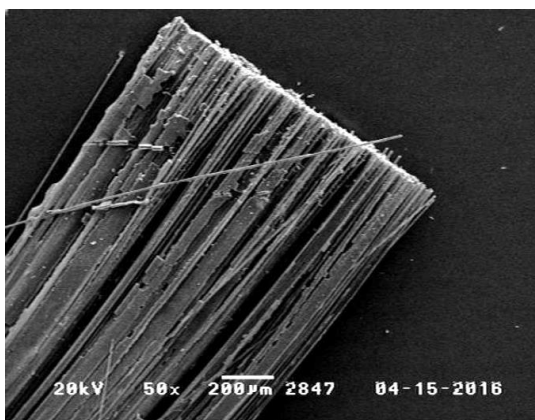


Abbildung 7.2: REM-Bilder von Kohlenstofffasern (G0939) vor (links) und nach (rechts) thermischer Behandlung in der TGA (650 °C, 20 min, Luft).

Da die mit GPS oder APS funktionalisierten Partikeln beschichteten Fasern keinen erhöhten Oxidationswiderstand besitzen und nicht funktionalisierte Partikel eine unzureichende Faser-Matrix-Anbindung zur Folge haben (siehe Abbildung 7.3), wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

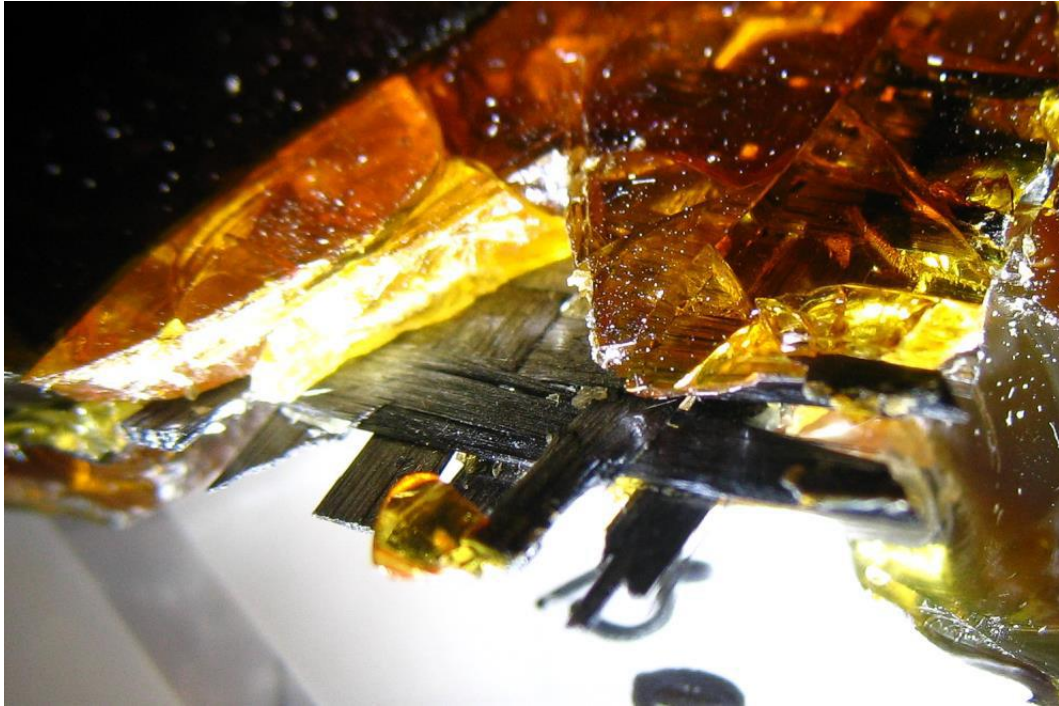


Abbildung 7.3: Mit SiO₂-Partikeln beschichtetes G0939 Gewebe in RTM6.

8. Faserschutz durch Matrixmodifikation

Da der Schutz der Fasern durch Fasermodifikation zu einer niedrigeren Stabilität der Fasern geführt hat, wurde im Anschluss die Matrix modifiziert.

8.1. Keramifizierende Additive

Zunächst wurde versucht, im Hinblick auf *Prepreg*-Materialien die Harzmatrix so zu modifizieren, dass sie während des Verbrennens eine Keramik bildet. Dieses Prinzip wird vor allem für Kabelisolierungen angewendet, wodurch sie den Strom auch noch nach 2 h bei 1000 °C leiten können.¹³⁰ Um dies zu erreichen werden in die Matrix ein hitzebeständiges Füllmaterial und ein Fließmittel eingearbeitet. Das Prinzip ist schematisch in Abbildung 8.1 gezeigt. Während des Brandes bindet das Fließmittel die Füllstoffpartikel aneinander, wodurch eine feste oder poröse Keramik entsteht, die die Integrität des verbrannten Bauteils erhält.¹³⁰

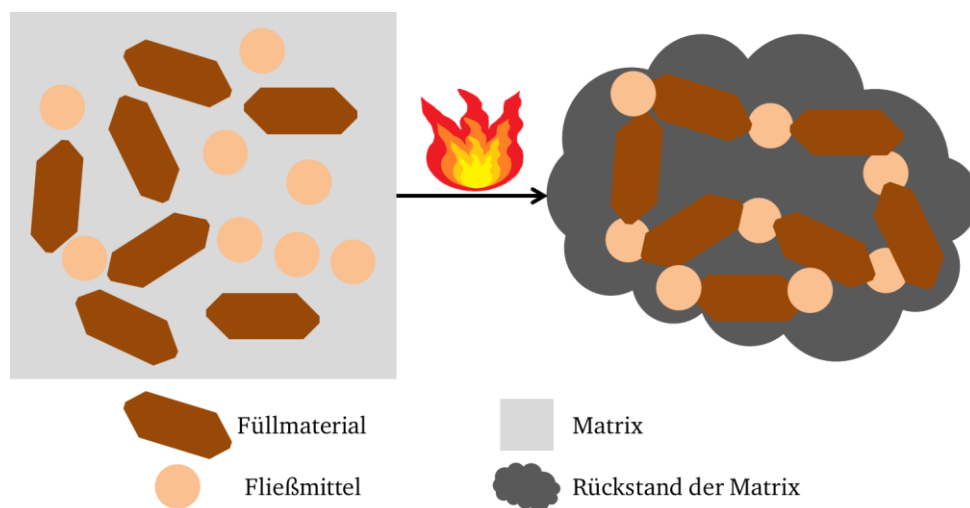


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise von keramifizierenden Kunststoffen.

Es werden in den vorliegenden Veröffentlichungen auch Mischungen für Epoxidharze beschrieben.^{131,132} Dabei ist der Massenanteil der Matrix aufgrund der gewünschten Beibehaltung der Bauteilform nach dem Brand nur noch 35%. Als Fließmittel wird Ammoniumpolyphosphat (25%) verwendet, das während dem Brand Polyphosphorsäure bildet und so das Fließen des Füllmaterials möglich macht. Als Füllstoffe werden Talk (25%) und Aluminium Trihydrat (15%), das auch als Flammschutzmittel Anwendung findet, zugegeben. Weitere Versuche sind beschrieben mit Ton als Füllstoff und Feldspat, Bleisilikat oder Glasbildnern als Fließmittel. Glasbildner sind unter anderem Salze der Borsäure (Zinkborat, Calciumborat), Salze der Kieselsäure (Wollastinit, Kaolin, Ton) und Salze der Phosphorsäure (Calciumphosphat, Magnesiumphosphat, Zinkphosphat, Aluminiumphosphat oder Aluminiumdihydrogenphosphat).

Um die Verarbeitbarkeit mit Kohlenstofffasern zu gewährleisten wurden als *proof-of-concept* Vorversuche mit 20% keramifizierendem Material in der Matrix durchgeführt. Dies ist möglich, da die Verhinderung eines Kurzschlusses nicht das Ziel dieser Arbeit ist. Gleichzeitig wurden mögliche Glasbildner betrachtet, die eine glasartige Schicht auf den Fasern bilden.¹³³

Als Fließmittel wurde Glimmer (*mica*) verwendet, als Füllmaterial Talkum und als Glasbildner Calciumphosphat. Tabelle 8.1 fasst die hergestellten RTM6-Proben, Glasübergangstemperaturen und UL94-V-Klassifizierungen zusammen.

Tabelle 8.1: Übersicht der Versuche zu keramifizierenden Materialien.

Harz	Massenanteil Additiv 1	Massenanteil Additiv 2	T _g (Mittelpunkt DSC) in °C	Klassifizierung nach UL94
RTM6	-	-	227	n.b.
RTM6	20% Mica	-	165	n.b.
RTM6	10% Mica	10% Calciumphosphat	137	n.b.
RTM6	10% Talkum	10% Calciumphosphat	120	n.b.

Durch die Erniedrigung der Glasübergangstemperatur um bis zu 47% und der nicht erreichten UL94 Klassifizierungen (n.b.), sowie der Beobachtung einer fehlenden keramifizierten oder glasartigen Schicht (s. Abbildung 8.2), wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt. Eine Möglichkeit für die Verbesserung der Glasübergangstemperatur ist die Verwendung funktionalisierter Füllstoffe, die in die Matrix eingebunden werden. Durch diesen Ansatz ist dennoch keine Verbesserung des Flammenschutzes oder eine flächendeckende schützende Schicht zu erwarten.



Abbildung 8.2: UL94-Prüftab der RTM6-Probe mit 10% Mica und 10% Calciumphosphat nach der zweiten Beflammung.

Stattdessen wurde die oben beschriebene, patentierte Formulierung von 25% Ammoniumpolyphosphat, 15% Aluminium Trihydrat und 25% Talk in RTM6 eingearbeitet und dazu verwendet, eine Beschichtung auf einer faserverstärkten RTM6-Probe aufzutragen. Die Dicke der Beschichtung wurde dabei so gewählt, dass ihre Masse einer Faserschicht des Verbundes entspricht (etwa 5 g auf eine Fläche von 100 mm x 100 mm).

Nach einer Bestrahlungsdauer von 20 min bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ im *Cone*-Kalorimeter, bei der zunächst innerhalb der ersten ca. 400 s die Harzmatrix abbrannte, betrug der mittlere Faserdurchmesser einer Probe (30 Einzelfasern) aus der Mitte der obersten Faserlage $(6,6 \pm 0,3) \mu\text{m}$. Dies ist bei einem Ausgangsdurchmesser von $(7,3 \pm 0,3) \mu\text{m}$ nur eine geringe Verringerung des Durchmessers. Da die Fasern durch die entstehende keramische Schicht weitestgehend vor direkter Wärmeeinstrahlung abgeschirmt sind und auch der Sauerstofftransport gehemmt ist, findet der oxidative Abbau der Fasern verlangsamt statt. Fasern aus einer vergleichbaren, unbeschichteten Probe (RTM6 + CF) zeigten nach gleicher Bestrahlungsart und Untersuchung einen mittleren Durchmesser von $(4,1 \pm 0,6) \mu\text{m}$. Eine genaue Evaluierung, ob diese Beschichtung eine außergewöhnliche schützende Wirkung auf den Faserdurchmesser besitzt, wird in die Diskussion in Kapitel 8.3 zum Mechanismus des Faserschutzes mit einbezogen.

Die *Cone*-kalorimetrische Messungen der beschichteten Proben bei einem Wärmefluss von $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ ergaben die in Abbildung 8.3 dargestellten HRR-Kurven. In Tabelle 8.2 sind Ergebnisse weiterer interessanter Messparameter zusammengefasst. Wie es für eine inerte Beschichtung erwartet wird, wird die *t_{ti}* erhöht, in diesem Fall von 40 s auf 54 s, was die Fluchtzeit erhöht. Die Fluchtzeit wird zusätzlich dadurch verbessert, dass das für RTM6 + CF beobachtete erste Maximum der HRR bei etwa 90 s nicht auftritt und die größte Wärmefreisetzung erst nach etwa 180 s beobachtet wird. Dass ansonsten keine flammeschützende Wirkung vorliegt, kann durch THR und pHRR begründet werden, die sich für die beiden Proben nicht signifikant unterscheiden. Die TSR ist mit $2622 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$ für die beschichtete Probe niedriger als mit $3499 \text{ m}^2\cdot\text{m}^{-2}$ für die unbeschichtete Probe. Die keramifizierende Beschichtung hält feste Bestandteile, die in den Rauch abgegeben werden können, zurück.

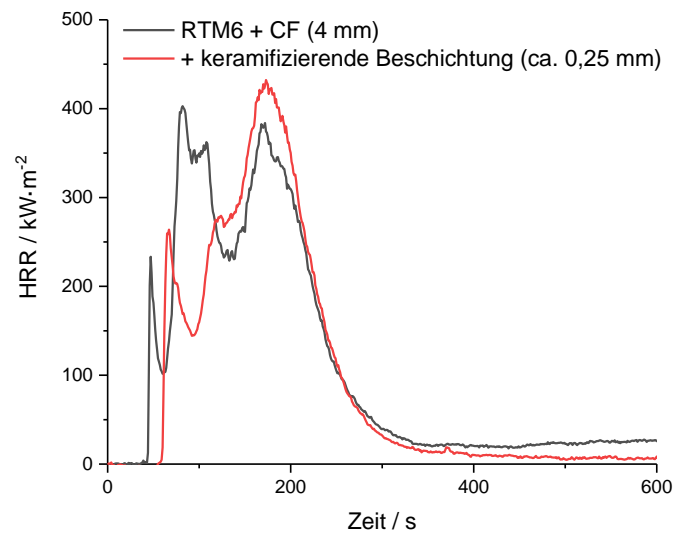


Abbildung 8.3: HRR-Kurven der *Cone*-Kalorimetrie bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ der faserverstärkten Probe RTM6 + CF mit einer Dicke von 4 mm und der faserverstärkten Probe RTM6 + CF (4 mm) + keramifizierende Beschichtung (ca. 0,25 mm)..

Tabelle 8.2: Ergebnisse der *Cone*-Kalorimetrie bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ der faserverstärkten Probe RTM6 + CF mit einer Dicke von 4 mm und der faserverstärkten Probe RTM6 + CF (4 mm) + keramifizierende Beschichtung (ca. 0,25 mm)..

Probe	tti / s	pHRR / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$	THR / $\text{MJ}\cdot\text{m}^{-2}$	MARHE / $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$
RTM6 + CF (4 mm)	40 ± 1	403 ± 60	63 ± 1	228 ± 6
+ keram. Beschichtung	54 ± 2	425 ± 39	59 ± 2	205 ± 4
Probe	TSR / $\text{m}^2\cdot\text{m}^{-2}$	Rückstand / %		
RTM6 + CF (4 mm)	3499 ± 30	64 ± 2		
+ keram. Beschichtung	2622 ± 104	63 ± 2		

Grundsätzlich ist es wünschenswert, nicht auf eine Beschichtung für den Faserschutz angewiesen zu sein, da Beschichtungen nicht in jede Richtung wirken und im Falle von mechanischen Einflüssen, gerade bei Unfällen im Transportwesen, beschädigt werden können. Eleganter ist eine Lösung, bei der das für den Flammschutz benötigte Flammschutzmittel gleichzeitig den Faserschutz sicherstellt.

8.2. Flammschutzmittel

Im Hinblick auf Flammschutz, Verarbeitbarkeit und Glasübergangstemperatur, wurde im Anschluss der mögliche Faserschutz der in Kapitel 6 beschriebenen Flammschutzmittel getestet. Hier ist von einem ausreichenden Flammschutz sowie von ausreichenden thermischen und mechanischen Eigenschaften auszugehen.

Tabelle 8.3 fasst die durch REM-Messungen von mindestens 30 Einzelfasern bestimmten mittleren Faserdurchmesser zusammen. Die Proben besaßen hier eine einheitliche Dicke von 2 mm und wurden 20 min bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ bestrahlt. Zusätzlich sind die minimalen Durchmesser angegeben, die gemessen wurden, um abschätzen zu können, ob überhaupt lungengängige Faserbruchstücke im gewählten Szenario entstehen. Zum Vergleich wurden außerdem Proben mit einer Dicke von 4 mm hergestellt und zu ähnlichen Bedingungen behandelt. Die Ergebnisse hierfür sind in Tabelle 8.4 angegeben.

Die untersuchten Fasern wurden aus der Mitte der obersten Lage (die, die dem *Cone*-Strahler zugewandt war), der nach dem Abbrand der Harzmatrix und der fortgeführten Bestrahlung zurückgebliebenen Fasergewebematten, entnommen. Bei allen Untersuchungen ist zu berücksichtigen, dass die **Ausgangsdicke der verwendeten Fasern ($7,3 \pm 0,25$) μm** betrug.

Der thermooxidative Abbau der Kohlenstofffasern setzt sich aus einer kontinuierlichen Reduktion des Durchmessers und zusätzlicher Lochbildung zusammen. Die Oberfläche wird durch die Bildung von CO_2 und CO , die in die Umgebung abgegeben werden, gleichmäßig „abgeschält“.

Während bei reinen RTM6-Proben Fasern mit potentiell lungengängigen Durchmessern gebildet werden, zeigt der minimale gemessene Faserdurchmesser der flammgeschützten Proben, dass diese Fasern keine lungengängigen Dimensionen erreichen. Außerdem wird bei flammgeschützten Proben keine Lochbildung beobachtet. Festphasenaktive phosphorhaltige Flammschutzmittel wie RDP und TAHHT-DDPO zeigen die höchsten mittleren Faserdurchmesser mit $6,2 \mu\text{m}$ und $6,3 \mu\text{m}$ nach der Bestrahlung, wenn 10% des Flammschutzmittels in die Matrix eingearbeitet war. Siliziumverbindungen schneiden am schlechtesten ab mit mittleren Durchmessern zwischen $4,6 \mu\text{m}$ und $5,2 \mu\text{m}$, auch wenn zusätzlich phosphorhaltige Verbindungen eingearbeitet wurden. Die Standardabweichungen der mittleren Faserdurchmesser zeigt besonders für die nicht flammgeschützte Probe und für siliziumhaltige Additive eine breite Verteilung. Das bedeutet die Effizienz des Faserschutzes nimmt insgesamt von festphasenaktiven phosphorhaltigen Flammschutzmitteln über gasphasenaktive Flammschutzmittel zu siliziumhaltigen Flammschutzmitteln ab. Besonders bei den unterschiedlichen TAHHT-Verbindungen kann der Einfluss des Flammschutzmechanismus auf den Faserabbau beobachtet werden, da die gleiche Grundstruktur vorliegt. 10% TAHHT-DOPO, das hauptsächlich in der Gasphase wirkt, führt zu einem mittleren Faserdurchmesser von $5,3 \mu\text{m}$. Das festphasenaktive Flammschutzmittel TAHHT-DDPO erreicht bei einem Anteil von 10% einen mittleren Durchmesser der bestrahlten Fasern von $6,3 \mu\text{m}$. Die Mischspezies TAHHT-DOPO-DDPO liegt mit einem mittleren Durchmesser von $5,9 \mu\text{m}$ zwischen den beiden Werten aber näher an TAHHT-DDPO.

Ein Einfluss der Dicke der Proben konnte nicht festgestellt werden. Eine andere Wärmeleitung in die Probe hinein liegt somit nicht vor. Die oberen Lagen wurden mit der gleichen Energie bestrahlt und die Sauerstoffkonzentration als weitere Einflussgröße war gleich. Frühere Arbeiten¹² zeigten zusätzlich anhand nicht flammgeschützter Proben, dass der Durchmesser bei tieferliegenden Lagen größer ist. Obere Lagen dienen somit als Barriere für Hitze und Sauerstoff, der an dem Abbau der Fasern beteiligt ist.

Außerdem wurde bei den 4 mm Proben beobachtet, dass kein Unterschied zwischen 10% und 15% eingearbeitetem SPB100 vorliegt, das bedeutet mit 10% wurde bereits ein Maximum an Wirkung in der betrachteten Bestrahlungszeit erzielt. Auch zwischen Proben mit 5% und 10% Flammschutzmittel ist der Unterschied nur gering wie beispielsweise $0,5\ \mu\text{m}$ bei SPB100 oder $0,1\ \mu\text{m}$ bei HFC-X. Dies bestätigt auch die Beobachtung, dass der mittlere Faserdurchmesser der Probe mit 10% TAHHT-DOPO-DDPO in der Matrix größer ist als der Mittelwert der Durchmesser von den entsprechenden Proben mit TAHHT-DDPO und TAHHT-DOPO. Bereits geringe Mengen des effektiven Flammschutzmittels, in diesem Fall die DDPO-haltigen, liefert einen beobachtbaren Faserschutz.

Abbildung 8.4 und Abbildung 8.5 zeigen beispielhaft REM Bilder von Fasern der Proben, die 20 min bei $60\ \text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ bestrahlt wurden. Es ist deutlich zu erkennen, dass bei reinen RTM6 + CF Proben eine Lochbildung stattfindet und bei weiterer Bestrahlung Faserbruchstücke mit kritischen Dimensionen entstehen würden. Alle flammgeschützten Proben besitzen keine Löcher auf der Faseroberfläche. Bei Proben mit Siliziumverbindungen sind lose flache Ablagerungen auf den Fasern zu erkennen. Die Proben mit HFC-X und SPB100 zeigen kugelförmige Ablagerungen auf der Faseroberfläche.

Tabelle 8.3: Mittlerer und minimaler Faserdurchmesser von flammgeschützten Proben mit 2 mm Dicke, die im *Cone*-Kalorimeter 20 min bei 60 kW·m⁻² bestrahlt wurden. Die Bestimmung erfolgte durch REM von mindestens 30 Einzelfasern.

Flammschutzmittel	Anteil in der Matrix / %	Mittlerer Faserdurchmesser / μm	Minimaler gemessener Faserdurchmesser / μm
-	-	3,3 \pm 0,7	2,1
RDP	10	6,2 \pm 0,2	5,7
	7	5,8 \pm 0,3	5,2
	5	5,6 \pm 0,3	5,1
HFC-X	10	5,6 \pm 0,3	4,9
SPB100	10	5,9 \pm 0,4	5,4
SPB100 + NPF400	7 3	4,8 \pm 0,3	4,2
	5 5	5,0 \pm 0,5	4,1
NPF400	10	4,6 \pm 0,5	3,9
Si-P	10	5,2 \pm 0,3	4,5
DPSD + DOPO-HQ	10	4,9 \pm 0,6	3,4
Zwillingsmonomer	10	5,0 \pm 0,8	4,0
BA-DOPO	10	5,2 \pm 0,3	4,7
TAHHT-DOPO-m	10	5,1 \pm 0,3	4,4
TAHHT-DOPO	10	5,3 \pm 0,2	4,9
TAHHT-DDPO	10	6,3 \pm 0,4	5,3
TAHHT-DOPO-DDPO	10	5,9 \pm 0,3	5,3

Tabelle 8.4: Mittlerer und minimaler Faserdurchmesser von flammgeschützten Proben mit 4 mm Dicke, die im *Cone*-Kalorimeter 20 min bei 60 kW·m⁻² bestrahlt wurden. Die Bestimmung erfolgte durch REM von mindestens 30 Einzelfasern.

Flammschutzmittel	Anteil in der Matrix	Mittlerer Faserdurchmesser / μm	Minimaler gemessener Faserdurchmesser / μm
-	-	4,1 \pm 0,6	1,3
RDP	10	6,2 \pm 0,4	5,4
	5	5,8 \pm 0,3	5,3
HFC-X	10	5,6 \pm 0,3	5,2
	5	5,5 \pm 0,2	5,0
SPB100	15	5,9 \pm 0,4	4,9
	10	5,9 \pm 0,4	4,9
	4	5,4 \pm 0,5	4,0

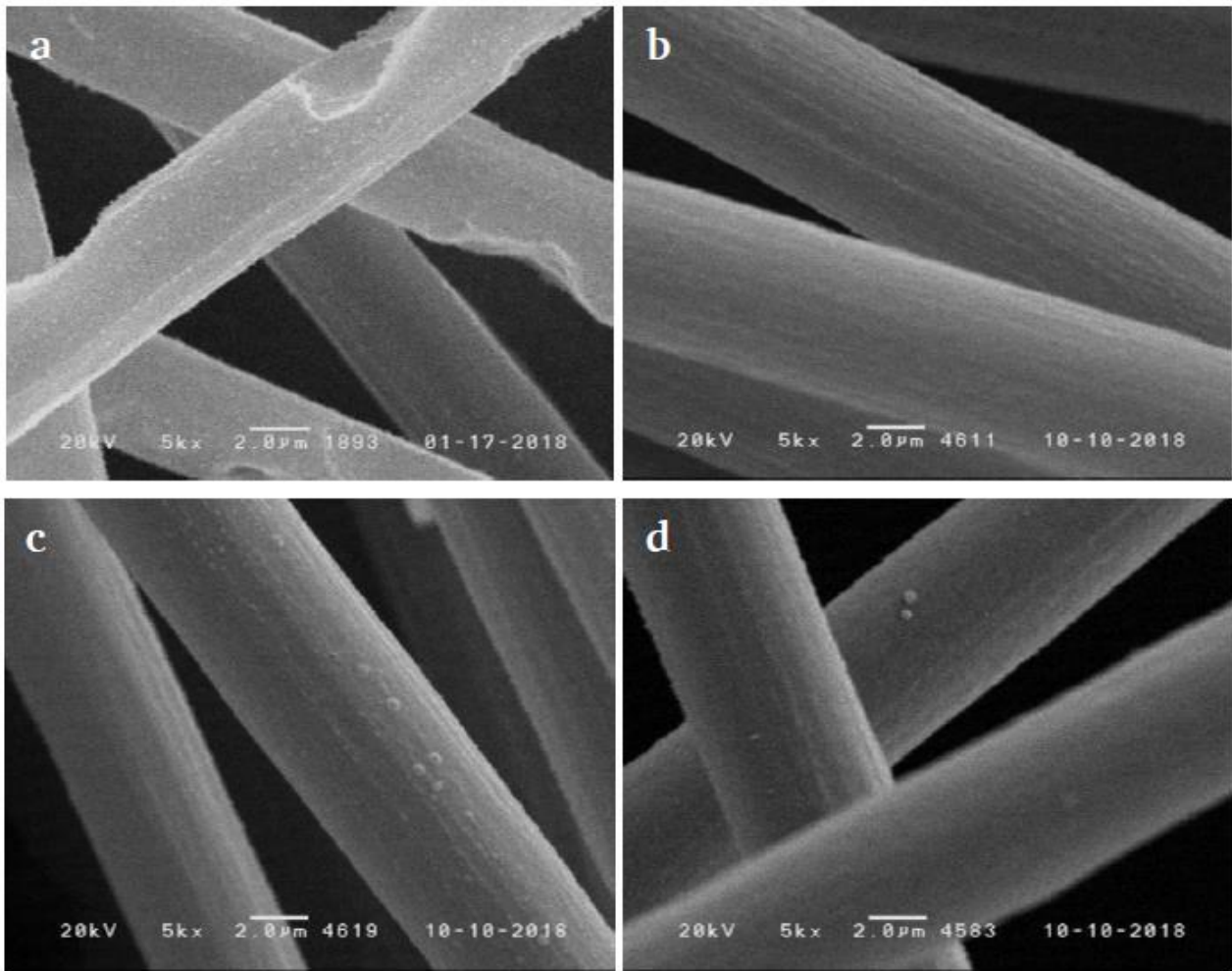


Abbildung 8.4: REM-Bilder der Fasern nach *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ für 1200 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: (a) RTM6; (b) RTM6 + 10% RDP; (c) RTM6 + 10% HFC-X; (d) RTM6 + 10% SPB100.

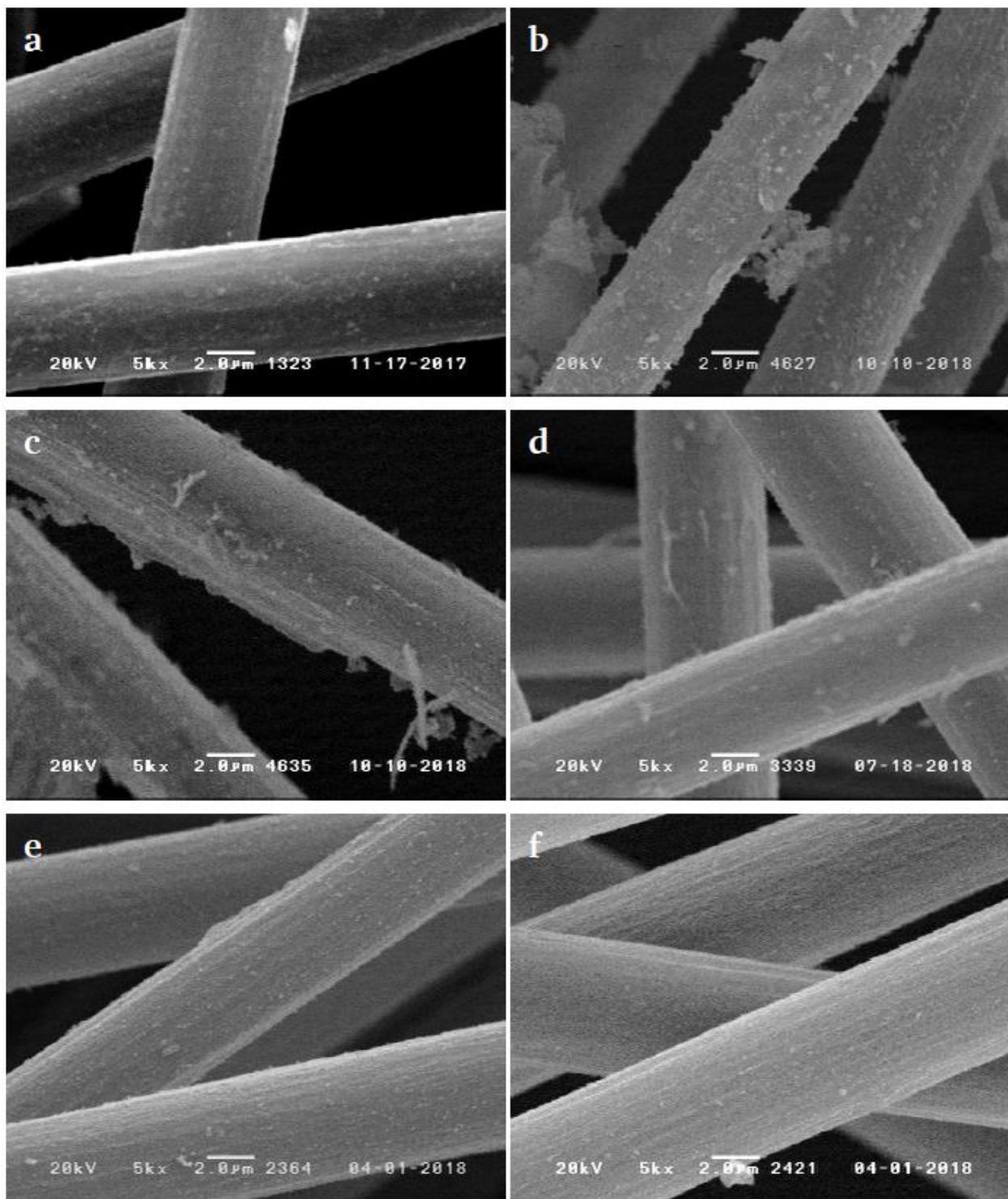


Abbildung 8.5: REM-Bilder der Fasern nach *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ für 1200 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: (a) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO; (b) RTM6 + 10% NPF400; (c) RTM6 + 5% SPB100 + 5% NPF400; (d) RTM6 + 5% DOPO-HQ + 5% DPSD; (e) RTM6 + 10% Si-P; (f) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.

8.3. Mechanismus des Faserschutzes

Grundsätzlich zeigte sich, dass phosphorhaltige, festphasenaktive Flammschutzmittel den Faserabbau verlangsamen. Dies ist in erster Betrachtung auf die *Charbildung* zurückzuführen. Jedoch auch gasphasenaktive Flammschutzmittel hatten einen positiven Effekt auf den Faserdurchmesser während der Bestrahlung. Um Herauszufinden, wie der Faserschutz genau entsteht und anschließend Vorhersagen für weitere Schutzmöglichkeiten treffen zu können, wurden weitere Untersuchungen durchgeführt. Zunächst wurde die Bestrahlungszeit variiert um kinetische Betrachtungen vornehmen zu können. Es wurden von den Fasern EDX-Analysen durchgeführt um eine mögliche Schutzschicht sowie ihre Zusammensetzung zu detektieren. Außerdem wurden weitere Proben im *Cone*-Kalorimeter bestrahlt, bei denen mit Hilfe eines Thermoelements die Temperatur auf der Probenoberfläche bestimmt wurde.

8.3.1. Variation der Bestrahlungszeit bei der *Cone*-Kalorimetrie

Zur Überprüfung, ob die Geschwindigkeit der Durchmesser verringering in den verschiedenen Phasen der Bestrahlungszeit unterschiedlich schnell verläuft, wurden CFK-Proben unterschiedlich lange bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ bestrahlt. Tabelle 8.5 fasst die durch REM bestimmten mittleren und minimalen Faserdurchmesser von mindestens 30 Einzelfasern aus der Mitte der obersten Faserlage zusammen. Abbildung 8.6, Abbildung 8.7 und Abbildung 8.8 zeigen die Abhängigkeiten vom mittleren Faserdurchmesser zur Temperatur grafisch für verschiedene Proben. Es fällt auf, dass erst nach 300 s der Abbau signifikant in unterschiedlichen Geschwindigkeiten abläuft. Während dem Verbrennen des Matrixharzes, das nach etwa 200 s Bestrahlungszeit abgeschlossen ist, steht annähernd kein Sauerstoff für einen thermooxidativen Abbau der Fasern zur Verfügung. Alle phosphorhaltigen Flammschutzmittel zeigen unmittelbar während und nach der Verbrennung der Matrix einen schützenden Effekt auf den Faserdurchmesser. Dies ist daran zu erkennen, dass in der reinen RTM6-Probe nach 300 s bereits eine Reduktion des mittleren Durchmessers um etwa $0,7 \mu\text{m}$ stattgefunden hat. Für die anderen Proben beträgt die Reduktion des mittleren Durchmessers der betrachteten Fasern innerhalb dieser Zeitspanne maximal $0,3 \mu\text{m}$.

Bei den phosphorhaltigen Flammschutzmitteln HFC-X, RDP und SPB100, aber vor allem auch bei den phosphorhaltigen Polyacrylamiden, ist der Einfluss der Festphasenaktivität des Flammschutzmittels deutlich zu erkennen. Zwar zeigen, unabhängig von dem Flammschutzmechanismus, alle untersuchten Verbindungen einen schützenden Effekt auf die Kohlenstofffasern, doch wird der thermooxidative Abbau durch festphasenaktive Flammschutzmittel, wie RDP oder TAHHT-DDPO, stärker verlangsamt. Dies ist an den Trendlinien in den Diagrammen sowie den endgültigen mittleren Faserdurchmessern nach 1200 s Bestrahlung erkennbar. Der Vergleich zwischen BA-DOPO und TAHHT-DOPO in RTM6 zeigt mit dem nahezu gleichen Verlauf der Verringerung des mittleren Durchmessers außerdem, dass hier die Phosphorspezies für die Geschwindigkeit des Abbaus entscheidend ist. Die mittlere Durchmesser-Kurve

für die Formulierung mit dem gemischten Flammschutzmittel TAHHT-DOPO-DDPO liegt genau zwischen den entsprechenden Kurven für TAHHT-DDPO und TAHHT-DOPO, wie es zu erwarten ist.

Für die Untersuchung eines möglichen Phosphor-Silizium-Synergismus zeigt Abbildung 8.8, dass für den Faserschutz kein Synergismus vorliegt. Von den Formulierungen mit Mischspezies zeigt das vorwiegend festphasenaktive Flammschutzmittel Si-P das beste Ergebnis mit einem mittleren Faserdurchmesser von $5,2\text{ }\mu\text{m}$ nach einer Bestrahlungszeit von 1200 s, was aber gerade so dem schlechtesten Ergebnis (10% BA-DOPO in RTM6) der phosphorhaltigen Flammschutzmittel mit $5,2\text{ }\mu\text{m}$ entspricht. Die Formulierung mit 10% Zwillingsmonomer in RTM6 schneidet mit einem mittleren Faserdurchmesser von $5,0\text{ }\mu\text{m}$ annähernd genauso gut ab, obwohl keine Phosphorverbindung beteiligt ist, jedoch ist hier die Standardabweichung von $0,8\text{ }\mu\text{m}$ sehr hoch. Besonders interessant ist bei der Beobachtung des mittleren Faserdurchmessers, dass der thermooxidative Abbau zwischen 600 s Bestrahlungszeit und 1200 s für Formulierungen, die Siliziumverbindungen enthalten, schneller stattfindet als für Formulierungen, die ausschließlich phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten.

Abbildung 8.9 zeigt Kohlenstofffasern der Proben RTM6 + CF + 10% RDP und RTM6 + CF + 10% TAHHT-DOPO-DDPO nach einer Bestrahlungszeit von 1500 s. Auch nach dieser Bestrahlungszeit sind keine Fasern mit lungengängigen Durchmessern entstanden und auch die, der Fragmentierung zuträgliche, Lochbildung, die bei reinem RTM6 schon nach kürzeren Messzeiten auftritt, wird nicht beobachtet.

In Tabelle 8.5 sind zusätzlich noch Werte zu der in Kapitel 8.1 beschriebenen mit einer keramifizierenden Schicht beschichteten Proben (RTM6 + keram. Beschichtung) angegeben. Hierbei handelt es sich um eine kohlenstofffaserverstärkte RTM6-Probe von 4 mm Dicke mit einer keramifizierenden Beschichtung von etwa 0,25 mm Dicke. Nach 600 s ist mit $0,1\text{ }\mu\text{m}$ annähernd keine Verringerung des mittleren Faserdurchmessers festzustellen, während die vergleichende unbeschichtete Probe bereits Fasern mit einem mittleren Durchmesser von $6,2\text{ }\mu\text{m}$ auf der Probenoberfläche vorweist. Dass die gebildete keramifizierte Schicht keinen vollständigen Abschluss vor Luftsauerstoff bietet, zeigt sich in der fortlaufenden Verringerung des Faserdurchmessers um weitere $0,6\text{ }\mu\text{m}$ zwischen 600 s Bestrahlungszeit und 1200 s. Mögliche mechanische Einflüsse sowie die Tatsache, dass eine Beschichtung die Probe nicht vollständig von allen Seiten abschirmt, macht diese Lösung jedoch weniger attraktiv als faserschützende Substanzen in der Matrix. Durch die Faser-Matrix-Anbindung ist dort gewährleistet, dass auch bei mechanischen Schäden immer ein Teil der Matrix an den Fasern verbleibt und dort die Ausbildung eines Schutzes durch die in der Matrix enthaltenen Flammschutzmittel möglich ist.

Tabelle 8.5: Der mittlere Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für unterschiedliche Matrixzusammensetzungen von 2 mm Faserverbundproben.

Matrix	Mittlerer Faserdurchmesser / μm (Minimaler Faserdurchmesser / μm)				
	<i>Bestrahlungszeit 60 kW·m⁻²</i>	<i>300 s</i>	<i>600 s</i>	<i>1200 s</i>	<i>1500 s</i>
RTM6		6,6 ± 0,4 (5,2)	5,6 ± 0,5 (4,6)	3,3 ± 0,7 (2,1)	-
+ 10% RDP		7,2 ± 0,4 (6,5)	6,9 ± 0,4 (6,0)	6,2 ± 0,2 (5,7)	5,3 ± 0,3 (4,8)
+ 10% HFC-X		7,1 ± 0,3 (6,3)	6,6 ± 0,3 (5,8)	5,6 ± 0,3 (4,9)	-
+ 10% SPB100		7,1 ± 0,3 (6,4)	6,6 ± 0,3 (5,8)	5,9 ± 0,4 (5,4)	-
+ 3% NPF400 + 7% SPB100		7,3 ± 0,3 (6,3)	6,2 ± 0,4 (4,6)	4,8 ± 0,3 (4,2)	-
+ 10% NPF400		7,1 ± 0,3 (6,2)	6,2 ± 0,4 (5,5)	4,6 ± 0,5 (3,9)	-
+ 10% Si-P		7,3 ± 0,3 (6,8)	6,6 ± 0,3 (5,9)	5,2 ± 0,3 (4,5)	-
+ 5% DPSD + 5% DOPO-HQ		7,0 ± 0,3 (6,1)	6,5 ± 0,3 (5,6)	4,9 ± 0,6 (3,4)	-
+ 10% Zwillingsmonomer		-	6,2 ± 1,0 (4,2)	5,0 ± 0,8 (4,0)	-
+ 10% BA-DOPO-m		7,1 ± 0,3 (6,2)	6,6 ± 0,3 (6,0)	5,2 ± 0,3 (4,7)	-
+ 10% TAHHT-DOPO		7,2 ± 0,4 (6,0)	6,5 ± 0,3 (5,6)	5,3 ± 0,2 (4,9)	-
+ 10% TAHHT-DDPO		7,1 ± 0,3 (6,3)	6,8 ± 0,3 (6,0)	6,3 ± 0,4 (5,3)	-
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO		7,0 ± 0,4 (6,1)	6,7 ± 0,3 (6,0)	5,9 ± 0,3 (5,3)	5,4 ± 0,3 (4,6)
+ Keram.-Beschichtung (4 mm)		-	7,2 ± 0,4 (6,0)	6,6 ± 0,3 (6,1)	-
RTM6 (4 mm)		-	6,2 ± 0,4 (5,4)	4,1 ± 0,6 (1,3)	-

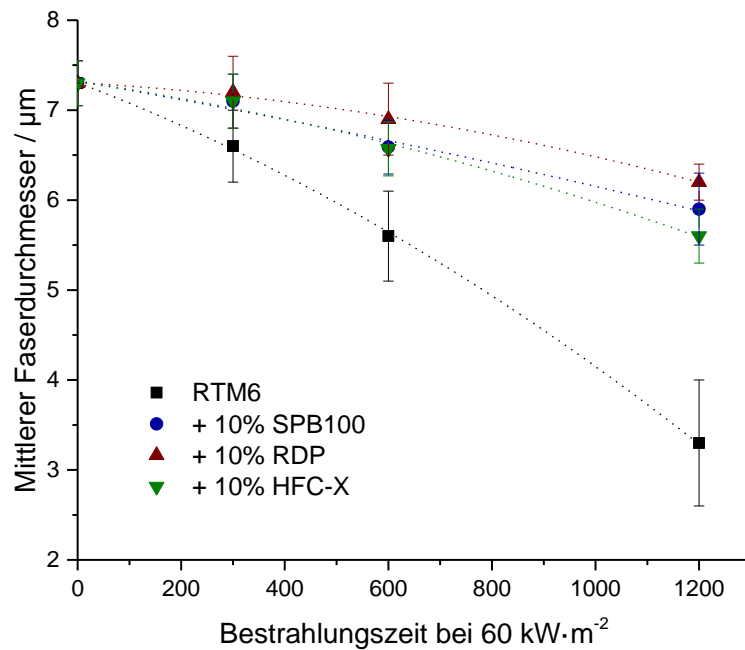


Abbildung 8.6: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei 60 kW·m⁻² von 2 mm CFK-Proben, die kommerzielle phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten.

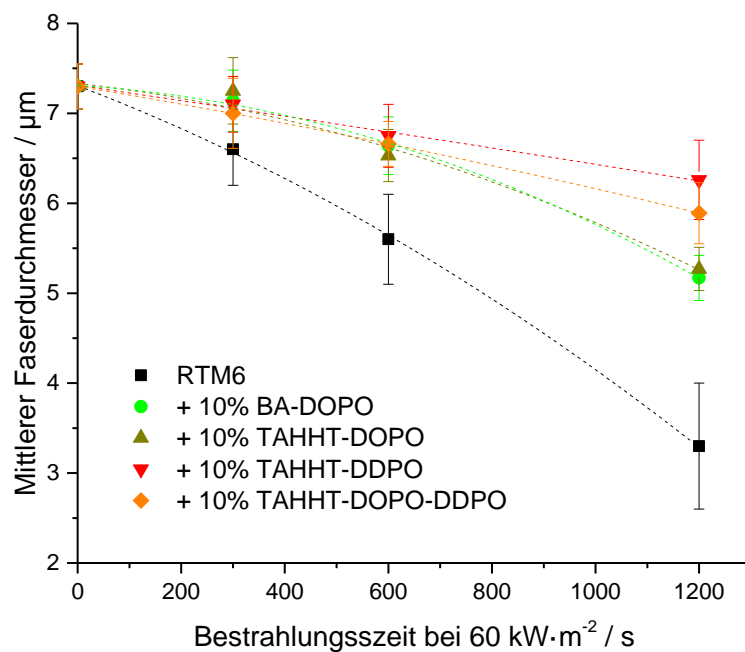


Abbildung 8.7: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei 60 kW·m⁻² von 2 mm CFK-Proben, die acrylamidbasierende, phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten.

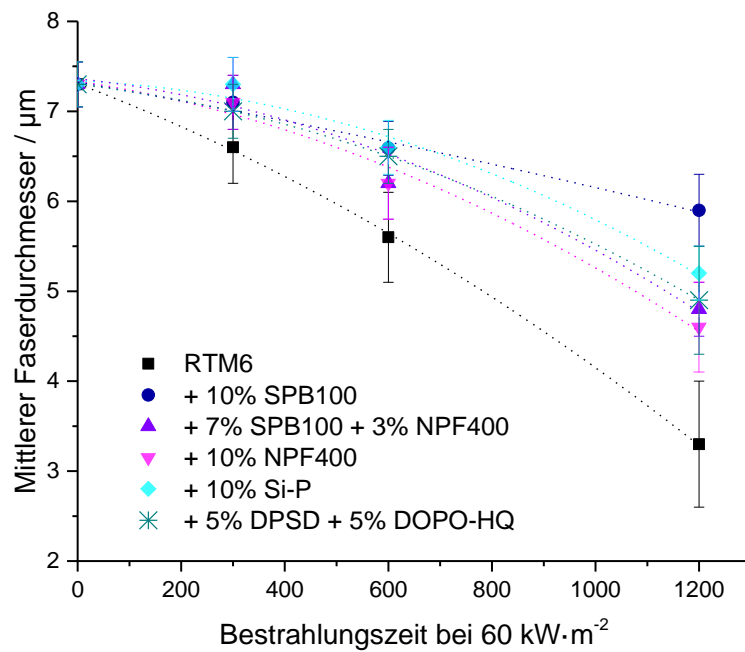


Abbildung 8.8: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ von 2 mm CFK-Proben, die phosphor- und/oder siliziumhaltige Flammenschutzmittel enthalten.

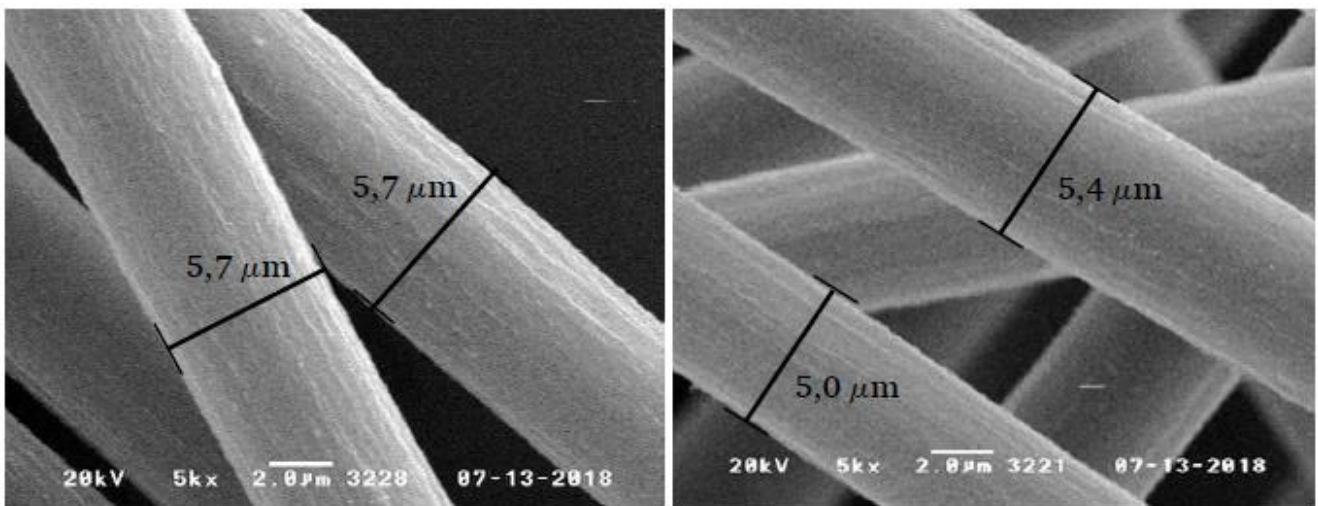


Abbildung 8.9: REM-Bilder der Fasern nach *Cone*-kalorimetrischen Messungen bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für 1500 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: Links: RTM6 + 10% RDP, rechts: RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.

8.3.2. EDX-Analysen der Faseroberflächen nach der Bestrahlung

EDX-Analysen wurden durchgeführt um mögliche Beschichtungen der Faseroberfläche zu detektieren. Wenn Ablagerungen auf den Fasern deutlich zu erkennen waren, wurde an unterschiedlichen Stellen die Elementkonzentrationen bestimmt. Ein Beispiel ist in Abbildung 8.10 gezeigt anhand der faserverstärkten Probe mit 10% SPB100 in der RTM6-Matrix, die 20 min bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ bestrahlt wurde. Der Kontaktwinkel zwischen den Kugeln und der Faser ist sehr hoch, somit ist der Rückstand im Vergleich zur Kohlenstofffaser eher hydrophil.

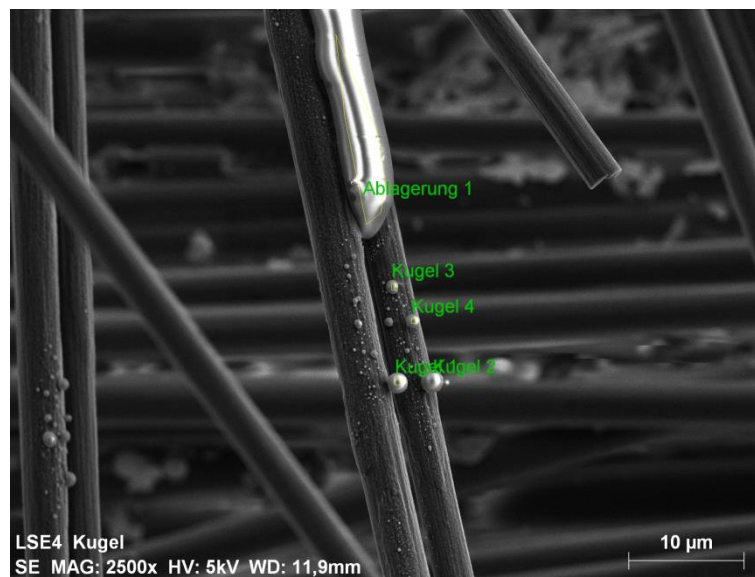


Abbildung 8.10: REM zur Konzentrationsbestimmung an unterschiedlichen Orten; Ablagerungen und Kugeln auf Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% SPB100 in der Matrix nach der Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter (20 min , $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$).

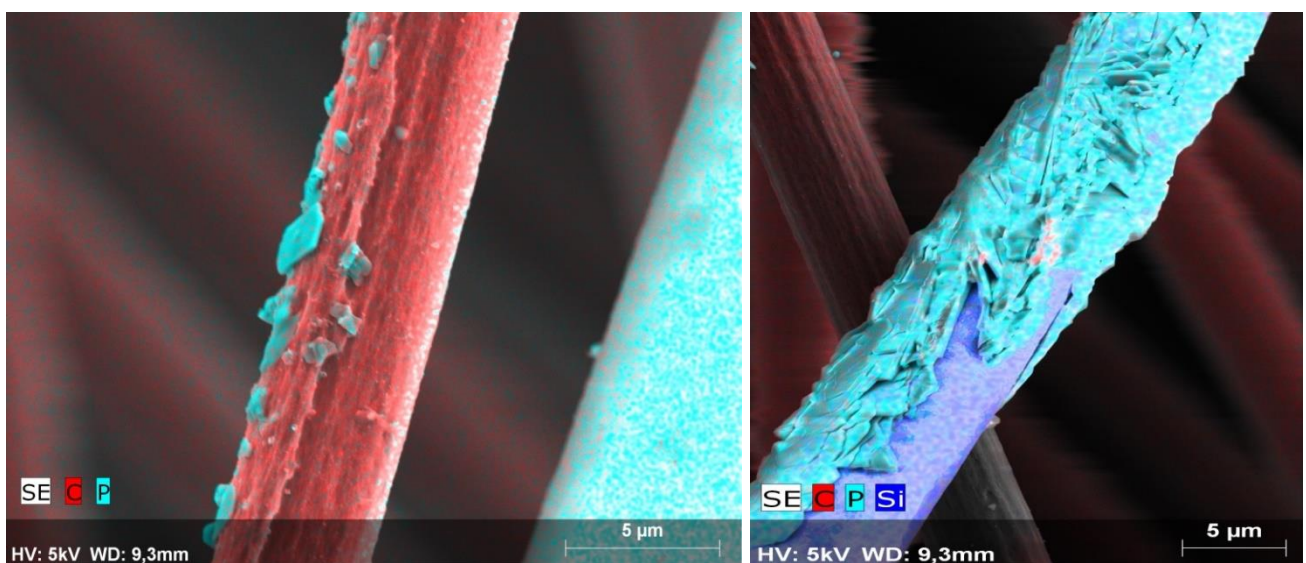


Abbildung 8.11: *Mapping*-Aufnahme von Fasern (links: Kohlenstofffaser, rechts: Glasfaser) der faserverstärkten Probe mit 10% SPB100 in der Matrix nach der Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter (20 min , $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$).

Dies kann anhand der *Mappings* einzelner Fasern dieser Probe in Abbildung 8.11 bestätigt werden. Es sind sowohl eine Kohlenstofffaser als auch eine Glasfaser aus der gleichen Faserschicht gezeigt. Farbige Glasfasern sind in das Fasergewebe eingearbeitet um die Ausrichtung der Fasern optisch besser zu erkennen. Während auf der Kohlenstofffaser nur geringe Phosphorkonzentrationen auf der ganzen Faser detektiert werden und größere Ansammlungen von Ablagerungen nur vereinzelt vorkommen, ist auf der Glasfaser eine geschlossene Schutzschicht zu erkennen. Trotzdem reichen die Ablagerungen auf der Kohlenstofffaser für die in Kapitel 8.3.1 beschriebenen Verlangsamung des thermooxidativen Abbaus der Kohlenstofffasern aus.

Weitere *Mapping*-Aufnahmen wurden von den Proben mit 10% NPF400, 5% NPF400 + 5% SPB100 und 10% TAHHT-DOPO in RTM6 als Matrixharz angefertigt. Mit NPF400 werden nur lose, siliziumhaltige dünne Schichten über den Fasern erhalten, die entsprechenden Bilder sind in Abbildung 8.12 gezeigt. Diese losen Schichten bieten keinen ausreichenden Schutz vor Sauerstoff und Hitze und somit dem thermooxidativen Abbau, was den Beobachtungen für den mittleren Faserdurchmesser in Kapitel 8.3.1 entspricht. Dahingegen erzeugt die Formulierung mit TAHHT-DOPO wiederum kugelförmige phosphorhaltige Ablagerungen, die gleichmäßiger auf den Fasern verteilt sind, wie in Abbildung 8.13 gezeigt ist. Die gleichmäßigere Anordnung, die mehr von der Faser abdeckt, führt zu einem besseren Ergebnis für den Faserschutz.

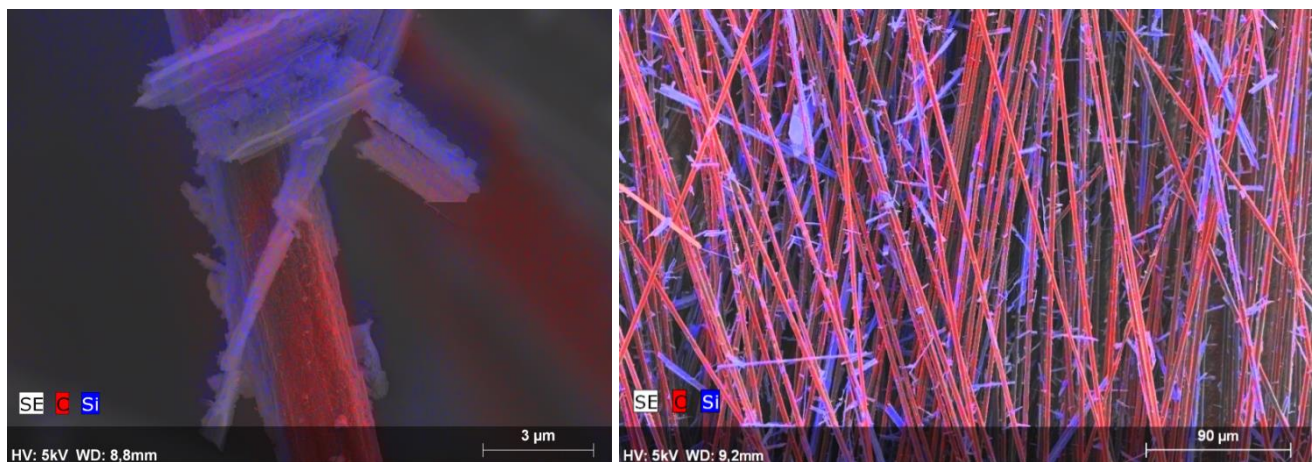


Abbildung 8.12: Mapping-Aufnahme von Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% NPF400 (links) und 5% NPF400 + 5% SPB100 (rechts) in der Matrix nach der Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m²).

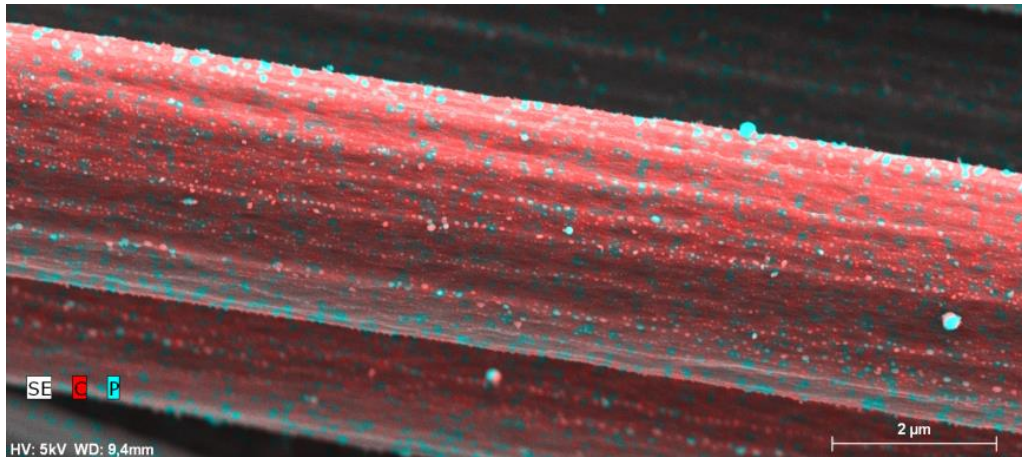


Abbildung 8.13: Mapping-Aufnahme von Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% TAHHT-DOPO in der Matrix nach der Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m⁻²).

Von weiteren Proben wurden Konzentrationen in größeren Bereichen gemittelt, diese sind in Tabelle 8.6 zusammengefasst dargestellt. Festphasenaktive Flammschutzmittel wie RDP und TAHHT-DDPO zeigen erhöhte Sauerstoff- und Phosphorkonzentrationen auf der Oberfläche, was durch die Bildung von Polyphosphorsäure und einem somit phosphorhaltigen Rückstand erklärt werden kann. Auch bei den primär in der Gasphase aktiven Flammschutzmitteln ist Phosphor nachzuweisen, da der Flammschutzmechanismus nicht ausschließlich in der Gasphase stattfindet.

Für die Formulierung mit RDP wurden exemplarisch Messungen nach unterschiedlichen Bestrahlungszeiten durchgeführt. Es ist zu erkennen, dass die Phosphorkonzentration auf der Faseroberfläche mit zunehmender Bestrahlungszeit sinkt. Dies geht einher mit der Beobachtung, dass bei längerer Bestrahlungszeit weniger *Char*ablagerungen mit bloßem Auge auf den Fasern zu beobachten waren. Durch die kontinuierliche Zersetzung des *Char*, die bei den auf der Oberfläche herrschenden Temperaturen von etwa 700 °C (vgl. Kapitel 8.3.3), wie in TGA-Messungen (vgl. Kapitel 6.1) gezeigt wurde, stattfindet, werden auch die enthaltenen phosphorhaltigen Verbindungen langsam an die Gasphase abgegeben und nicht mehr auf der Faseroberfläche gehalten. Je nach Zusammensetzung des *Char* erfolgt dieser Prozess langsamer oder schneller, was an den sich unterscheidenden Konzentrationen auf der Faseroberfläche für die verschiedenen Flammschutzmittelformulierungen nach einer Bestrahlungszeit von 1200 s zu erkennen ist.

Tabelle 8.6: Mit EDX bestimmte mittlere Elementkonzentrationen auf Faseroberflächen von CFK-Proben nach der Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m⁻²).

Probe	C-Gehalt / %	N-Gehalt / %	O-Gehalt / %	P-Gehalt / %	Si-Gehalt / %
RTM6 + CF	94,3	4,2	1,4	-	-
+ 10% RDP 300 s bei 60 kW·m ⁻²	82,5	3,7	6,6	5,3	-
+ 10% RDP 600 s bei 60 kW·m ⁻²	86,4	5,3	6,5	1,8	-
+ 10% RDP 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	86,4	4,2	7,1	1,3	-
+ 10% RDP 1500 s bei 60 kW·m ⁻²	89,1	5,2	4,4	0,9	-
+ 10% HFC-X 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	90,2	5,1	3,7	0,8	-
+ 10% SPB100* 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	90,5	6,5	2,6	0,4	-
+ 10% NPF400# 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	97,5	-	2,5	-	<0,1
+ 5% NPF400 + 5% SPB100§ 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	96,1	-	3,9	<0,1	<0,1
+ 10% Si-P 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	85,1	3,7	6,2	0,9	4,0
+ 10% TAHHT-DOPO 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	91,9	4,6	2,8	0,7	-
+ 10% TAHHT-DDPO 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	84,0	4,3	8,8	2,4	-
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO 1200 s bei 60 kW·m ⁻²	86,3	4,9	6,8	1,4	-

* Kugelförmige Partikel (C: 3.2%, N < 0.1%, O: 50.4%, P: 19.3%) auf der Faseroberfläche.

Ablagerungen (C: 35,1%, O: 37,8%, Si: 27,1%) auf der Faseroberfläche.

§ Ablagerungen (C: 11,2%, O: 49,9%, Si: 38,4%, P: 0,5%) auf der Faseroberfläche.

8.3.3. Temperaturmessungen während der Verbrennung

Auf der Oberfläche ausgewählter kohlenstofffaserverstärkter RTM6-Proben wurde zur Temperaturmessung vor der *Cone*-kalorimetrischen Messung ein Thermoelement auf die bestrahlte Seite aufgeklebt. Die Messung wurde vor der Bestrahlung gestartet. Für die folgenden Betrachtungen wurden die Kurven so abgeschnitten, dass sie beim Zeitpunkt des Bestrahlungsstarts beginnen. Die Entzündung der Probe ist allgemein durch einen schnellen, anschließenden Temperaturanstieg gekennzeichnet. In Abbildung 8.14 ist die gemessene Oberflächentemperatur gegen die Messzeit für 2 mm und 4 mm dicke Proben mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln aufgetragen, in Abbildung 8.15 für ausgewählte weitere Proben mit 2 mm Dicke.

Während bei Proben mit 4 mm und den Flammschutzmitteln RDP, SPB100 und HFC-X noch ein Unterschied zwischen den Temperaturkurven zu erkennen ist, ist der Unterschied für 2 mm-Proben nicht signifikant. Bei 4 mm-Proben ist die durchschnittliche Temperatur für im Faserschutz effektivere Flammschutzmittel wie RDP und SPB100 niedriger als für HFC-X oder reines RTM6. Da wie zuvor beschrieben besonders zwischen 600 °C und 700 °C eine entscheidende Beschleunigung des Faserabbaus stattfindet, entspricht dies den Erwartungen. Da jedoch die 2 mm Proben keine Unterschiede zeigen und die Temperaturmessung nicht genau ist, ist dies kein allgemeingültiges Ergebnis. Die Flammschutzmittel wirken somit nicht durch eine messbare Änderung der Temperatur in der Pyrolysezone. Der verlangsamte Faserabbau kann nicht durch eine erniedrigte Temperatur während der Verbrennung oder eine veränderte Oberflächentemperatur während der fortgeführten Bestrahlung erklärt werden.

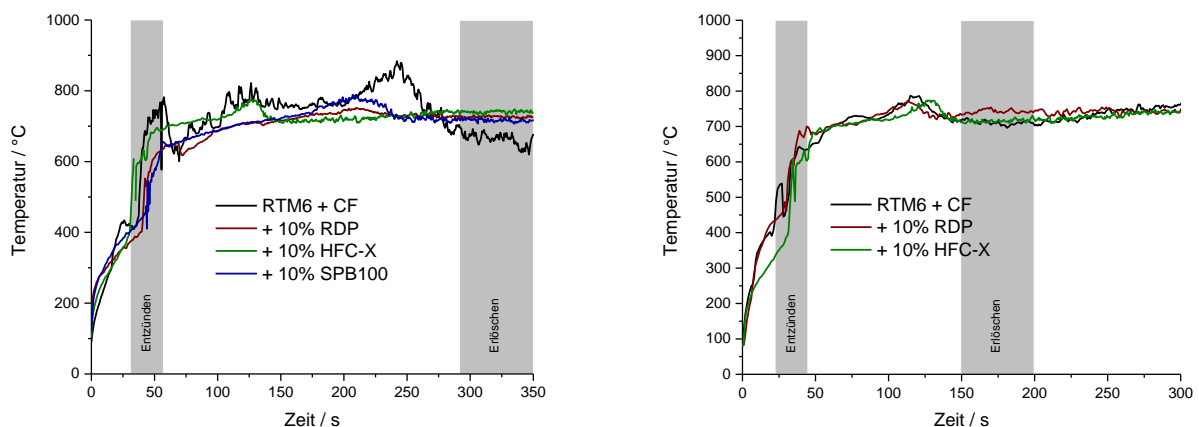


Abbildung 8.14: Oberflächentemperatur von CFK-Proben mit kommerziellen Flammschutzmitteln während der *Cone*-kalorimetrischen Messung bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Links: CFK-Proben mit einer Dicke von 4 mm, rechts: CFK-Proben mit einer Dicke von 2 mm.

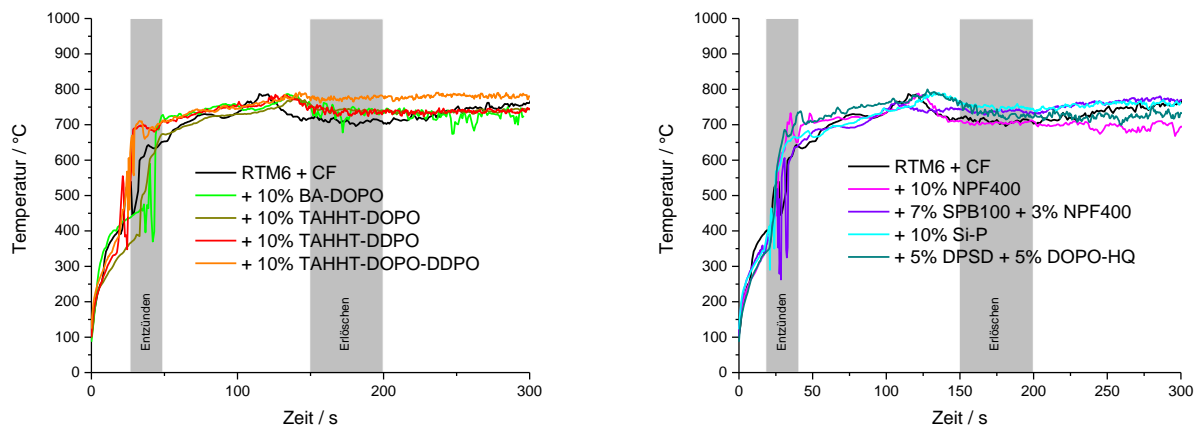


Abbildung 8.15: Oberflächentemperatur von CFK-Proben (2 mm Dicke) mit unterschiedlichen Flammenschutzmitteln während der *Cone*-kalorimetrischen Messung bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$. Links: acrylamidbasierte phosphorhaltige Flammenschutzmittel, rechts: Silizium-haltige Verbindungen.

8.4. Beurteilung ausgewählter Flammenschutzmittel in CFK-Bauteilen

RTM6 ist ein Hochleistungsepoxydharz und wird der Luftfahrt verwendet. Daher ist es wichtig, dass die Verarbeitbarkeit im RTM-Prozess weiterhin gewährleistet bleibt und die interlaminae Scherfestigkeit sowie die *hot-wet*-Eigenschaften nicht negativ beeinflusst werden.

8.4.1. Rheologische Betrachtungen

Die Viskosität des Harzes bei verschiedenen Temperaturen ist entscheidend für die Verarbeitung des Harzes im RTM-Verfahren. Von ausgewählten Formulierungen wurden mittels oszillierendem (1 Hz) Platte-Platte-Rheometer dynamische Messungen mit einer Heizrate von $1 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ durchgeführt. Wichtig für die spätere Prozessierbarkeit ist die Temperatur $T(|\eta^*| = 100 \text{ mPa} \cdot \text{s})$, bei der eine Viskosität von $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ erreicht wird. Für das RTM-Verfahren ist diese Viskosität für den Prozess der Harzinjektion sowie die benötigte Benetzung der Fasern in der Form wünschenswert. Bei reinem RTM6 wird eine Viskosität von $100 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ bei $90 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht. Diese Werte sowie die Temperatur T_{Gelpunkt} , bei der der Gelpunkt erreicht wird, sind in Tabelle 8.7 zusammengefasst. Als Gelpunkt wurde der Schnittpunkt der Moduln G' und G'' definiert. Während dieser nicht signifikant durch Einarbeiten des Flammenschutzmittels beeinflusst wird, steigt die für die Harzinjektion nötige Temperatur. Die bei diesen Temperaturen flüssigen Flammenschutzmittel SPB100 und RDP erhöhen die benötigte Temperatur nur um $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, während TAHHT-DDPO diese Temperatur um fast $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ erhöht. Dass RTM6 auch bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ noch ausreichend lange verarbeitbar ist ($> 1 \text{ h}$), zeigt die isotherme rheologische Messung bei $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, deren Ergebnis in Abbildung 8.16 dargestellt ist. Der Gelpunkt wird erst nach etwa 270 min erreicht, womit eine ausreichende Zeitspanne für eine adäquate Verarbeitung gegeben ist.

Auch Abbildung 8.17 zeigt den Unterschied im Kurvenverlauf der Viskosität von Formulierungen mit flüssigen Flammschutzmitteln zu den polymeren Flammschutzmitteln HFC-X und TAHHT-DOPO-DDPO. Der starke Anstieg der Viskosität bei hohen Temperaturen zeigt, dass die Netzwerkbildung in Formulierungen mit RDP und SPB100 erst bei höheren Temperaturen stattfindet als bei den polymeren Flammschutzmitteln. Da das Aushärtungsprogramm auf RTM6 angepasst ist, erklärt es auch teilweise die in Tabelle 6.2 erniedrigten Glasübergangstemperaturen, da die vollständige Vernetzung eventuell höhere Temperaturen als 180 °C benötigt. Durch die häufig verwendete Möglichkeit der Nachtemperung bei 200 °C stellt dies jedoch kein Problem dar.

Tabelle 8.7: Rheologische Kenndaten von RTM6-Formulierungen in Abhängigkeit der Temperatur (1 °C·min⁻¹) aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).

Probe	$T(\eta^* = 100 \text{ mPa}\cdot\text{s})$	T_{Gelpunkt}
	/ °C	/ °C
RTM6	90	180
+ 10% RDP	101	187
+ 10% SPB100	103	190
+ 10% HFC-X	112	179
+ 10% TAHHT-DOPO	116	183
+ 10% TAHHT-DDPO	119	185
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	117	179

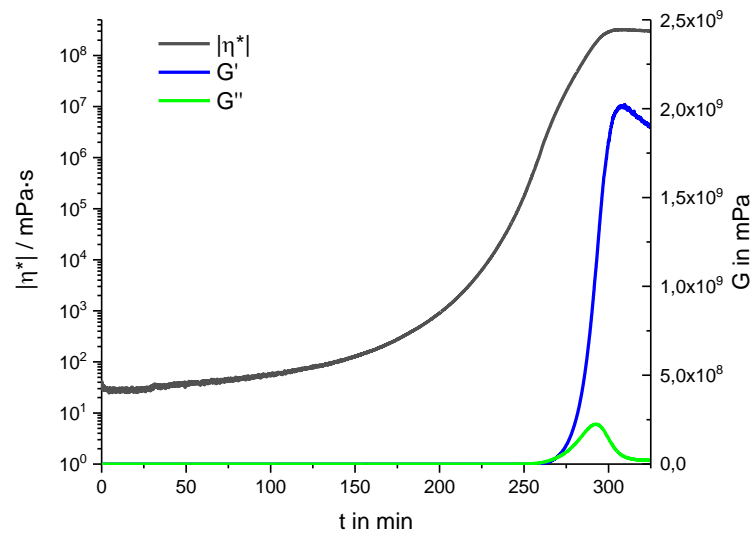


Abbildung 8.16: Komplexe Viskosität und Moduln G' und G'' von RTM6-Harz in Abhängigkeit der Zeit bei 120 °C aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).

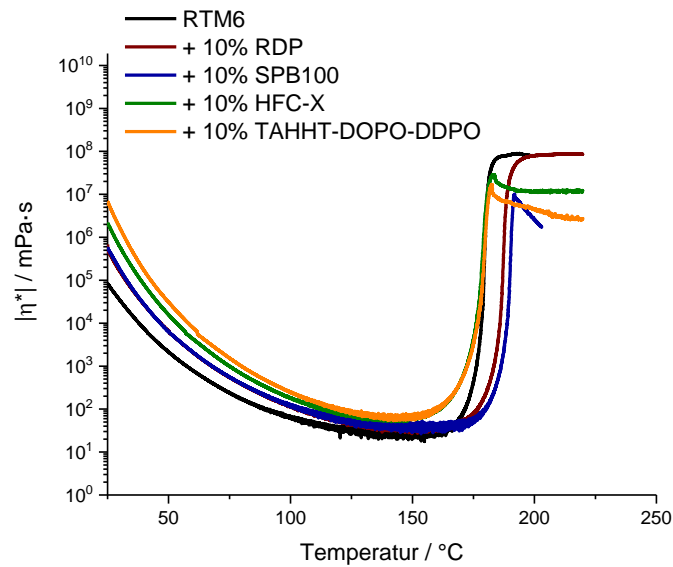


Abbildung 8.17: Komplexe Viskosität von RTM6-Formulierungen in Abhängigkeit der Temperatur (1 °C·min⁻¹) aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).

8.4.2. Interlaminare Scherfestigkeit

Die mechanischen Eigenschaften von CFK werden stark von der Faser-Matrix-Anbindung beeinflusst. Eine wichtige Kenngröße hierfür ist die interlaminare Scherfestigkeit. Zur Beurteilung, ob die untersuchten Flammenschutzmittel auch in der praktischen Anwendung von CFK eingesetzt werden können, wurde für ausgewählte Proben die scheinbare interlaminare Scherfestigkeit im Dreipunkt-Biegeversuch bestimmt. Tabelle 8.8 stellt die unterschiedlichen Messergebnisse sowie Mittelwerte und Standardabweichungen dar.

Tabelle 8.8: Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit für unterschiedlich flammgeschützte faserverstärkte RTM6-Proben.

Probe	Scheinbare interlaminare Scherfestigkeit in $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$	Standardabweichung in $\text{N}\cdot\text{mm}^{-2}$
RTM6	67,8	3,2
+ 10% SPB100	66,0	1,3
+ 10% RDP	68,8	1,6
+ 5% RDP	69,2	1,7
+ 10% HFC-X	62,9	1,4
+ 10% NPF400	65,5	1,7
+ 5% SPB100 + 5% NPF400	66,3	0,8
+ 10% TAHHT-DDPO	71,0	2,4
+ 10% TAHHT-DOPO	67,4	1,8
+ 5% DOPO-HQ + 5% DPSD	70,5	1,5
+ 10% Si-P	62,8	0,7

Im Vergleich zur reinen RTM6-Matrix zeigt sich, dass die Standardabweichung nicht signifikant erniedrigt wird. Nur HFC-X und Si-P erniedrigen die interlaminare Scherfestigkeit mit 7% am stärksten. Es ist wichtig, dass die Flammenschutzmittel in der Matrix löslich sind oder in sie in das Netzwerk durch Reaktion eingebaut werden, sodass keine Phasengrenzen in der Matrix vorliegen. Dies wurde bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen von vornherein erfolgreich berücksichtigt.

Die Faser-Matrix-Haftung ist im Hinblick auf den Faserschutz auch entscheidend, damit bei Unfällen mit mechanischer Einwirkung Harz auf den Fasern verbleibt und das darin enthaltene Flammenschutzmittel im Falle von Bränden seine faserschützende Wirkung entfalten kann.

8.4.3. Hot-Wet-Eigenschaften

Zur weiteren Beurteilung der Anwendung der Flammenschutzmittel in Bauteilen für beispielsweise Luftfahrtanwendungen wurden die *hot-wet*-Eigenschaften bestimmt. Dazu wurde eine vereinfachte Methode angewandt. Tabelle 8.9 stellt die Ergebnisse der DMA-Messungen für die unbehandelten Proben sowie der Proben, die für 14 Tage bei 70 °C in destilliertem Wasser gelagert wurden.

Tabelle 8.9: Glasübergangstemperaturen der trockenen und nassen Proben, die mittels DMA über das Maximum des Verlustfaktors bestimmt wurden. Zusätzlich ist die Wasseraufnahme in % nach 14 Tagen Lagerung angegeben.

Probe	$T_g(\text{Max}(\tan(\delta)))$ / °C	Wasseraufnahme / %	$T_{g,\text{wet}}(\text{Max}(\tan(\delta)))$ / °C
RTM6	215	2	218
+ 10% RDP	190	2	190
+ 10% SPB100	199	2	199
+ 10% HFC-X	205	2	207
+ 10% BA-DOPO	208	2	205
+ 5% TAHHT-DOPO	205	2	202
+ 10% TAHHT-DDPO	202	3	198
+ 10% TAHHT-DOPO-DDPO	204	2	197
+ 10% P-Si	205	2	202

Es zeigt sich, dass die Wasseraufnahme nur für TAHHT-DDPO im Vergleich zu reinem RTM6 erhöht ist. Die Trocknung der Probe erfolgt, bevor die Glasübergangstemperatur der nassen Probe erreicht ist, wodurch auch hier keine signifikanten Abweichungen zwischen Glasübergangstemperaturen der trockenen und der „nassen“ Proben beobachtet werden.

9. Zusammenfassung und Ausblick

Faserverstärkte Epoxidharze sind beim Thema Leichtbau aus dem Alltag nicht mehr wegzudenken. Ein wichtiger Aspekt bei der Formulierung ist der angepasste Flammenschutz des Bauteils. Neben Rauch und toxischen Gasen können bei Temperaturen über 600 °C auch oxidativ abgebaute Faserfragmente freigesetzt werden, die nach den Angaben der Weltgesundheitsorganisation lungengängig sind und Krebs erzeugen können. Beim Flammenschutz faserverstärkter Bauteile, die mittels Injektionsverfahren hergestellt werden, ist es wichtig, dass ein zugegebenes Flammenschutzmittel homogen mit der Matrix mischbar ist oder Flammschutzpartikel einen bestimmten Durchmesser ($< 100 \mu\text{m}$) nicht überschreiten.

Die Effizienz und der Flammenschutzmechanismus verschiedener Flammenschutzmittel hängen von der Matrix, der Faserverstärkung, dem Flammenschutzmittelgehalt und der Struktur des Flammenschutzmittels selbst ab. Der Mechanismus reicht von Gasphasenaktivität über Aktivität in der kondensierten Phase bis zur Intumeszenz. Durch eine inerte Faserverstärkung (bis 65%) wird die Oberfläche des Matrixmaterials sehr groß, weshalb dort gasphasenaktive Flammenschutzmittel besonders effektiv sind. Im Reinharz ist eine ausbildende Barrierschicht durch Aktivität der Flammenschutzmittel in der kondensierten Phase ausreichend um ein flammgeschütztes Material zu erhalten. Dies wurde in dieser Arbeit durch die Einarbeitung der kommerziellen Flammenschutzmittel RDP, HFC-X und SPB100 in RTM6-Harz und mit Kohlenstofffasergewebe verstärktem RTM6-Harz bestätigt. Alle phosphorhaltigen Flammenschutzmittel bewirkten, dass weniger Delaminationen im Faserverbund während der Verbrennung auftraten und der Verbrennungsprozess kontinuierlicher erfolgte.

Um die Faser vor der Oxidation im Brandfall bei hohen Temperaturen zu schützen, ist eine während des Verbrennens der Matrix entstehende Barrierschicht der vielversprechendste Ansatz, da die vorliegenden Ergebnisse gezeigt haben, dass eine Beschichtung des Fasermaterials vor der Verarbeitung zu einer beschleunigten Zersetzung der Fasern geführt hat. Auch eine oberflächliche Beschichtung des Bauteils ist keine zufriedenstellende Lösung, da diese nicht in jede Raumrichtung wirkt und im Falle von mechanischen Einflüssen, gerade bei Unfällen im Transportwesen, beschädigt werden kann. Durch die Faser-Matrix-Anbindung verbleibt auch bei mechanischen Schäden immer ein Teil der Matrix an den Fasern und die Ausbildung eines Faserschutzes bei entsprechender Temperatureinwirkung ist durch in der Matrix gelöste oder eingebundene Substanzen möglich. Während das festphasenaktive RDP die Kohlenstofffaser vor thermooxidativem Abbau am effizientesten schützte, schützte das vorwiegend gasphasenaktive HFC-X die Faser weniger gut. Die Wirkung des Phosphazens SPB100 lag dazwischen. Somit müssen im faserverstärkten Material der Flammenschutz durch gasphasenaktive Spezies und der Faserschutz durch Spezies mit *char*-bildender Aktivität im Brandfall bei hohen Temperaturen kombiniert werden.

Zur Lösung dieser Aufgabe wurden in dieser Arbeit verschiedene polymere und reaktive, phosphorhaltige Flammenschutzmittel synthetisiert. Polymere Flammenschutzmittel neigen im Gegensatz zu niedermolekularen Flammenschutzmitteln weniger zu Weichmachereffekten, der Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Materials und zu *Leaching* (Migration an die Kunststoffoberfläche). Phosphorhaltige Flammenschutzmittel sind Gegenstand der aktuellen Forschung, da sie vielseitig anwendbar sind. Sie können auf vielfältige Weise funktionalisiert werden und synergistisch wirken und sie wirken je nach chemischer Umgebung unterschiedlich im Hinblick auf den Flammenschutzmechanismus. So kann für jedes System ein angepasstes Flammenschutzmittel entwickelt werden. Eine synergistische Wirkung von Phosphor- und Siliziumverbindungen wurde in dieser Arbeit weder für den Flammenschutz noch für den Faserschutz beobachtet.

Als vielseitig, effizient und mit niedrigem präparativem Aufwand in der Synthese haben sich polymere Flammenschutzmittel herausgestellt, die auf multifunktionellen Acrylamiden basieren. Ein Teil der Doppelbindungen kann durch Phospha-Michael-Addition phosphorhaltiger Verbindungen wie DOPO oder DDPO abgesättigt werden, während die verbliebenen Doppelbindungen im Anschluss radikalisch polymerisiert werden. Durch den Substitutionsgrad und die Wahl der Phosphorverbindung können Eigenschaften des Produkts wie thermische Stabilität, Glasübergangstemperatur und Löslichkeit sowie der Flammenschutzmechanismus intelligent auf die Anwendung angepasst werden. Es können sowohl Produkte mit thermoplastischen als auch mit duroplastischen (hochverzweigten) Eigenschaften synthetisiert werden. Diese Arbeit liefert nach aufwändiger Syntheseoptimierung der Ein-Topf-Synthese im Hinblick auf Edukte, Eduktverhältnisse und Reaktionsparameter ein breites Portfolio an Möglichkeiten.

Besonders Polyacrylamide, die DDPO (5,5-Dimethyl-2-oxid-*o*-1,3,2-dioxaphosphinan) -Strukturen enthielten, zeigten einen effektiven Faserschutz, während Verbindungen mit DOPO (9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxid) einen effektiven Flammenschutz der Faserverbundwerkstoffe lieferten. Die Kombination aus DOPO und DDPO in einer polymeren Spezies lieferte den besten Kompromiss. Wurden von diesem Flammenschutzmittel 10% in die Matrix eines CFK basierend auf RTM6 eingearbeitet, so wurden auch nach 1500 s Bestrahlung im *Cone*-Kalorimeter bei $60 \text{ kW} \cdot \text{m}^{-2}$ keine lungengängigen Faserfragmente beobachtet und die Gesundheitsgefährdung ist nicht gegeben. Ohne Flammenschutzmittel sind nach dieser Bestrahlungszeit fast ausschließlich potentiell lungengängige Faserfragmente zu beobachten.

Weitere Untersuchungen zeigten, dass die Effizienz des Faserschutzes nicht von der Dicke der Probe oder der Oberflächentemperatur während der Verbrennung der Matrix abhängt. Der quantitative Faserabbau findet erst nach der Verbrennung der Matrix statt, wenn Sauerstoff ungehindert zu den Fasern diffundieren kann und Oxidationsreaktionen einget. EDX-Messungen ergaben erhöhte Phosphor- und Sauerstoffkonzentrationen auf der Faseroberfläche, die für einen effektiveren Schutz verantwortlich sind. Untersuchungen von Rheologie, *hot-wet*-Eigenschaften und interlaminarer

Scherfestigkeit zeigten, dass die Einarbeitung von den nötigen Mengen an Flammschutzmitteln zu keiner signifikanten Verschlechterung der Eigenschaften führt und die technische Umsetzbarkeit gegeben ist. Diese Arbeit legt einen wichtigen Grundstein für weitere Untersuchungen. Für eine durchgängige schützende Schicht, die während der Verbrennung der Matrix auf der Faser entsteht, können andere Flammschutzkonzepte erprobt werden, die hydrophobere Rückstände bilden. Angeknüpft werden kann auch an den Untersuchungen zu unterschiedlichen Phosphorspezies in polymeren Molekülen und der Phosphorverbindung, die aus Salicylsäure hergestellt wird und somit nachhaltig auf biobasiertem Material basiert.

Zusammenfassend liefert diese Arbeit erstmalig eine ausführliche Übersicht über die flammschützende und faserschützende Wirkung unterschiedlicher Flammschutzmittel und untersucht dabei auch die Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sowie Abhängigkeiten der Wirkmechanismen zueinander. Es wurde aufwändig ein Synthesekonzept neuartiger, maßgeschneiderter Flammschutzmittel ausgearbeitet, die in beiden Bereichen effektiv wirken. Da mit diesen Flammschutzmitteln keine Fasern mit kritischen Dimensionen innerhalb realistischer Brandzeiten entstehen, wird die Gesundheitsgefahr durch lungengängige Faserbruchstücke beim Abbrand von CFK-Material erfolgreich eingedämmt. Darüber hinaus sind sie homogen mit der Epoxidharzmatrix mischbar, wodurch die Verarbeitbarkeit in Injektionsverfahren gegeben bleibt, und die mechanischen und thermischen Eigenschaften werden nicht negativ beeinflusst. Die technische Umsetzbarkeit ist unter anderem durch den niedrigen präparativen Aufwand in hohem Maße gegeben.

10. Experimenteller Teil

10.1. Geräte und analytische Methoden

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Zur Bestimmung der thermischen Stabilität von Einzelkomponenten oder Harzformulierungen wurde die TGA Q500 der Firma TA Instruments (New Castle, Delaware, USA) verwendet. Die Proben (5 - 15 mg) wurden in Keramiktiegeln unter einem konstanten Strom von Stickstoff oder synthetischer Luft (50 mL/min) bei einer Heizrate von $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ gemessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Zur Bestimmung von Reaktionsenthalpien der Aushärtung von Harzen und dem Nachweis von Präformulierungsreaktionen, wurde die DSC 822e der Firma Mettler-Toledo (Deutschland) verwendet. Dieses Gerät nutzt die Methode der dynamischen Wärmestrom-Differenzkalorimetrie, bei der Probe und Referenz in einem Ofen erhitzt werden. Ein leerer Probetiegel diente als Referenz. Proben (5 – 30 mg) wurden in Aluminiumtiegel eingewogen und unter Stickstoffatmosphäre einem vorgegebenen Temperaturprogramm unterzogen. Die Heizrate betrug stets $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Kernspinresonanzspektroskopie (NMR)

Zur chemischen Strukturaufklärung synthetisierter Substanzen wurden NMR-Spektren an dem Gerät NanoBay 300 der Firma Bruker (Massachusetts, USA) aufgenommen. Die zu messende Substanz wurde zuvor in deuteriertem Lösungsmittel (CDCl_3 oder deuteriertes DMSO, im Folgenden als DMSO-d_6 bezeichnet) gelöst. Für die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren diente das Lösungsmittelsignal als Referenz. Bei den ^{31}P -NMR-Spektren wurde auf den internen Standard des Spektrometers referenziert. Die chemischen Verschiebungen δ werden in ppm angegeben und die Kopplungskonstanten J in s^{-1} . Die Multiplizität der Signale wird, wie in Tabelle 10.1 zusammengefasst, angegeben.

Tabelle 10.1: Abkürzungen der in der NMR-Spektroskopie verwendeten Bezeichnungen für die Multiplizitäten der Signale.

s	Singulett	dd	Dublett von Dublett
bs	Breites Singulett	td	Triplett von Dublett
d	Dublett	ddd	Dublett von Dublett von Dublett
t	Triplett	tdd	Triplett von Dublett von Dublett
q	Quartett	ddt	Dublett von Dublett von Triplett
m	Multiplett	tt	Triplett von Triplett

Infrarotspektroskopie (IR)

Zur speziellen Strukturaufklärung bei unlöslichen Substanzen wurden IR-Spektren mit dem FT-IR-Spektrometer Nicolet 8700 der Firma Thermo Fisher Scientific (Massachusetts, USA), das mit einem MCT-A Detektor ausgerüstet ist, im ATR-Modus aufgenommen. Als spektrale Auflösung wurde 2 cm^{-1} gewählt. Hintergrundspektrum und Probenspektrum wurden mit jeweils 16 Scans aufgenommen. Die Bandenintensität wird mit w für wenig intensiv, m für mittel, b für breit und s für stark angegeben.

Rasterelektronenmikroskopie (REM) / Energiedispersive Röntgenanalyse (EDX)

Zur bildlichen Darstellung von Fasern und Brandrückständen wurden REM-Bilder mit dem TopCon SM300 der Firma TOPCON Corp. (Tokio, Japan) aufgenommen. Die Beschleunigungsspannung betrug 20 kV und als Detektor wurde ein Sekundärelektronenvervielfacher verwendet. Die Proben wurden auf einem leitenden, klebenden Probenträger fixiert und mit Gold besputtert. EDX-Messungen wurden mit einem EVO HD 25 (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Jena) REM durchgeführt.

Rheometer

Die Untersuchung der Harzviskosität in Abhängigkeit der Temperatur (dynamisch) oder der Zeit (isotherm) wurde mit einem Rotationsrheometer HAAKE MARS I der Firma ThermoFischer Scientific (Massachusetts, USA) durchgeführt. Es wurde die Platte-Platte-Messgeometrie im oszillierenden Modus gewählt. Der Spalt betrug 0,5 mm und die Frequenz 1 Hz. Bei dynamischen Messungen betrug die Heizrate $1\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Dynamische Mechanische Analyse (DMA)

Die Glasübergangstemperatur fertiger Prüfkörper wurde durch die DMA bestimmt, die an einer SEIKO SII EXSTAR 6100 DMS der Firma Seiko Instruments Inc. (Chiba, Japan) durchgeführt wurde. Als Messgeometrie wurde der *Single Cantilever*-Biegeversuch gewählt, der mit einer konstanten Frequenz von 1 Hz und einer Heizrate vom $3\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ in einem Temperaturbereich von 30 – 270 °C durchgeführt wurde. Die quaderförmigen Probenkörper besaßen eine Länge von 30 mm, eine Breite von 10 mm und eine Dicke von 2 mm.

Hot-Wet-Eigenschaften

Zur Bestimmung der *Hot-Wet*-Eigenschaften wurden Prüfkörper für DMA-Messungen einzeln in Schnappdeckelgläser gestellt und mit destilliertem Wasser vollständig bedeckt. Die verschlossenen Gläser wurden in einem Ofen bei 70 °C für 14 Tage gelagert. Die Masse wurde vor, nach und während der Lagerung bestimmt. Nach der gesamten Lagerdauer wurde von einer Probe je Harzformulierung die Glasübergangstemperatur mittels DMA bestimmt, während eine zweite Probe bei 100 °C im Umluftofen rückgetrocknet wurde. Auch von dieser Probe wurde die Glasübergangstemperatur bestimmt.

Pyrolyse-Gaschromatographie-Massenspektrometrie (Py-GC/MS)

Zur Bestimmung der Pyrolysefragmente wurde ein Py-GC/MS verwendet. Dabei handelte es sich um einen Frontier LAB 2020 Pyrolysator mit Autosampler (Frontier Laboratories Ltd., Japan) auf einem Agilent 7890A Gaschromatographen, der mit einem Agilent 5975 MSD Massenspektrometer gekoppelt war (Agilent Technologies, Inc., US). Die Säule (Ultra Alloy) war 30 m lang, hatte einen inneren Durchmesser von 0,25 mm und eine Filmdicke von 0,25 μm . Das Trägergas war Helium. Proben mit einer Masse von 200 bis 250 μg wurden in inerte Tiegel eingewogen und im Pyrolysator bei 600 °C für 1 min pyrolysiert. Die GC-Säule wurde mit 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ von 50 °C auf 325 °C geheizt und diese Temperatur wurde für 10 min gehalten.

Zwischen jeder Probe wurde ein leerer Tiegel vermessen um Überladungen der Säule und Verunreinigungen durch Rückstände auszuschließen.

Cone Kalorimetrie

Cone-kalorimetrische Messungen wurden an einem Gerät von Fire Testing Technology Ltd, East Grinstead, England, in Anlehnung an ISO 5660 im sogenannten *non-scrubbed mode* durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurden Abgasstrom, Gasanalysatoren, Lasersystem und Heizstrahler neu kalibriert. Die O_2 -, CO_2 - und CO-Analysatoren wurden durch einen angelegten Stickstoffstrom auf 0% und durch Umgebungsluft (O_2) oder einem zertifizierten Prüfgas (CO_2 , CO) auf einen Maximalwert kalibriert. Durch die kontrollierte Verbrennung von Methan wurde der gerätespezifische C-Faktor ermittelt. Der Abstand zwischen Probenhalter und Cone-Strahler wurde auf 25 mm eingestellt, die Waage wurde mit Probenträger tariert und die Leistung des Heizstrahlers wurde mithilfe eines Wärmeflussmessers, der im Abstand von 25 mm mittig unter dem Cone-Strahler platziert wurde, auf den gewünschten Wert eingestellt. Für Reinharzproben wurde ein Wärmefluss von 35 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$ verwendet, der einem Entstehungsbrand entspricht, und für faserverstärkte Proben ein Wärmefluss von 60 $\text{kW}\cdot\text{m}^{-2}$, was einem voll entwickelten Brand entspricht und bei dem die Faserzersetzung quantitativ beobachtbar ist. Über Nacht bei 70 °C im Umluftofen getrocknete Proben (100 mm x 100 mm) wurden gewogen und in Aluminiumfolie eingepackt, sodass beim Verbrennungsvorgang entstehende flüssige Pyrolyseprodukte nicht auslaufen und der Verbrennung vollständig zur Verfügung standen, aber gleichzeitig die bestrahlte Oberfläche (88,4 cm^2) stets konstant war. Diese Proben wurden in den Probenträger auf eine Unterlage aus Keramikplatten und Mineralwolle gelegt. Zur Messung der Oberflächentemperatur wurde bei ausgewählten Proben auf den Mittelpunkt der oberen Schicht ein Thermoelement (Typ K) mit Hilfe eines Hochtemperaturklebebands (Polyamid + Silikonkleber) befestigt. Die Testzeit (5 min, 10 min, 20 min, 25 min) wurde für verschiedene Untersuchungen variiert. Da es sich um eine erzwungene Verbrennung handelt, wurde die Probe mit einem Funkenzünder entzündet. Die Auswertung der Summenparameter wie THR, MARHE und TSR wurde auf 300 s- (faserverstärkt + 2 mm Dicke), 500 s- (faserverstärkt +

4 mm Dicke) oder 600 s- (Reinharz) Intervalle festgelegt, sodass sie auch bei unterschiedlichen Testzeiten verglichen werden können.

UL94

Vertikale UL94 Prüfungen, angelehnt an die DIN IEC 60695-11-10, wurden jeweils an fünf Prüfkörpern mit einer 20 mm hohen Flamme (50 Watt) in einer UL94 Brennkammer der Firma Dr.-Ing. Georg Wazau Mess- + Prüfsysteme GmbH (Berlin, Deutschland) durchgeführt. Die Prüfkörper (70 mm x 13 mm x 4 mm) wurden aus in Aluminiumformen ausgehärteten Platten zugesägt.

Interlaminare Scherfestigkeit

Die interlaminare Scherfestigkeit wurden an Proben mit einer Dicke von 2 mm, in Anlehnung an EN2563, durch einen Drei-Punkt-Biege-Test mit einer Universalprüfmaschine für mechanische Eigenschaften bestimmt (Z020, ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm).

10.2. Reagenzien und Lösungsmittel

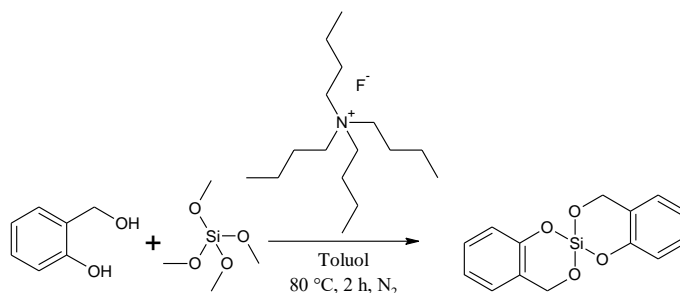
DOPO und DOPO-HQ wurden von Schill+Seilacher GmbH (Böblingen, Deutschland) und DOP-Cl und DOPO-Cl von Metadynea Austria GmbH (Krems, Österreich) erworben. RTM6 wurde von Hexcel Corporation (Stamford, Connecticut, USA) erworben. Alle weiteren verwendeten Reagenzien und Lösungsmittel wurden aus kommerziellen Quellen wie VWR, Alfa Aesar, Merck, Sigma Aldrich o.ä. bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Deuterierte Lösungsmittel für die Aufnahme von NMR-Spektren wurden von der Firma Deutero GmbH bezogen.

Das verwendete Flammschutzmittel HFC-X (Epiclon® HFC-X) wurde von der DIC Corporation (Chuo, Japan), SPB®100 von Hebron SA (Barcelona, Spanien) und Aflammit® PLF280 (RDP) von THOR GmbH (Speyer, Deutschland) bezogen.

10.3. Synthesen

10.3.1. Siliziumhaltige Verbindungen

Zwillingsmonomer



Schema 10.1: Synthese des Zwillingsmonomers aus Salicylalkohol und Tetramethylorthosilikat.

Die Synthese des Zwillingsmonomers erfolgte nach Literaturvorschrift¹¹⁵. In einem 1 L Dreihalsrundkolben, der mit Destillationsbrücke, Vorlauf, Septum und Thermometer ausgestattet war, wurden 91,50 g (737 mmol, 1 Äquivalent) Salicylalkohol bei 85 °C in 400 mL wasserfreiem Toluol unter Stickstoffatmosphäre gelöst. Zu dieser Lösung wurden zunächst 10 g von insgesamt 56,10 g (369 mmol, 1 Äquivalent) Tetramethylorthosilikat zugetropft. Über das Septum wurden anschließend 0,2 mL Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (1 mol·L⁻¹ in THF) zügig zugegeben und schließlich wurde das restliche Tetramethoxysilan zugegeben. Die Lösung wurde für 1 h bei 85 °C gerührt, bevor langsam der Druck gesenkt wurde. Nach Übergang der ersten Fraktion wurde das restliche Lösungsmittel im Sumpf am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde mehrmals unter Stickstoffatmosphäre mit Hexan bei etwa 70 °C Ölbadtemperatur gerührt und anschließend abgekühlt. Die überstehende Hexanlösung wurde vom Sumpf dekantiert und gesammelt. Das Hexan wurde bei vermindertem Druck und 40 °C am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurden weiße Kristalle erhalten. Die Ausbeute betrug 80,15 g (80% der theoretischen Ausbeute).

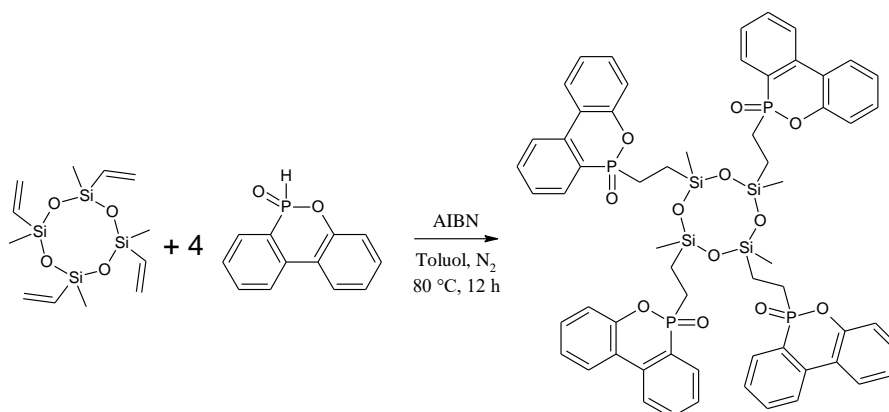
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ = 7,34-7,15 (m, 2H), 7,13-6,94 (m, 6H), 5,23 (d, J = 1,9 Hz, 4H) ppm.

TGA (N₂):

$T_{99\%} = 99\text{ °C}$, $T_{95\%} = 134\text{ °C}$

Synthese mit 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan und DOPO



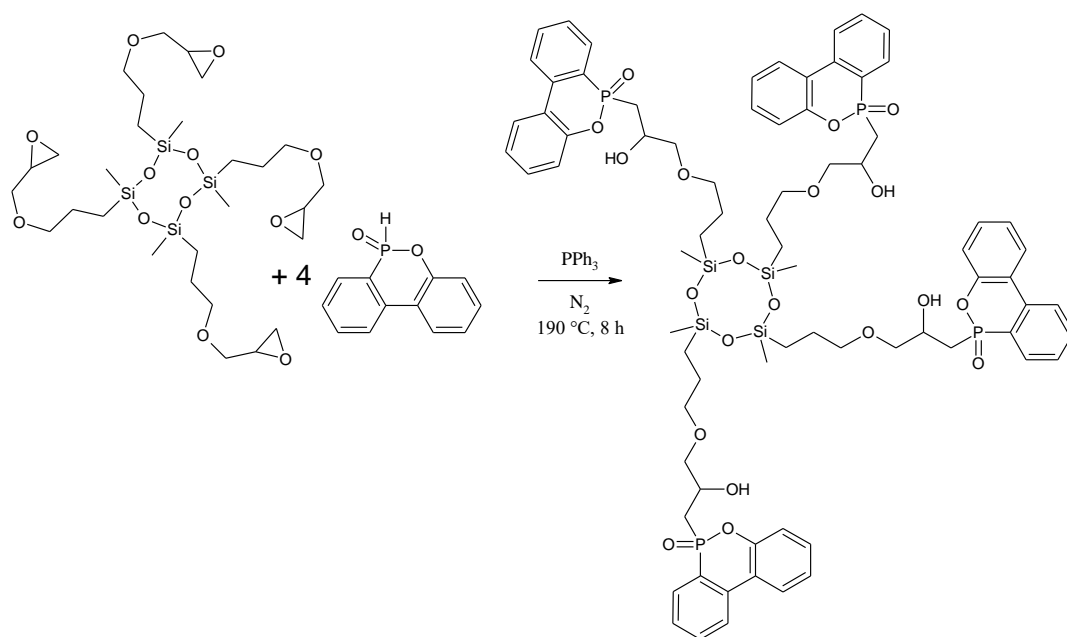
Schema 10.2: Synthese eines Flammenschutzmittels aus 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan und DOPO.

In einen mit Stickstoff gespülten Dreihalskolben, wurden 3,58 g (16,6 mmol, 4 Äquivalente) DOPO, 1,42 g (4,1 mmol, 1 Äquivalent) 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetravinylcyclotetrasiloxan, 20 mL Toluol und 1,0 mL Azobis(isobutyronitril) (AIBN) -Lösung (0,2 M in Toluol) gegeben. Die Reaktionslösung wurde unter Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 80 °C erhitzt. Nach 2 h wurde 1,0 mL der gleichen AIBN-Lösung zugegeben. Nach 12 h wurde das Ölbad entfernt und die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt. Es wurde nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer eine klare, farblose viskose Masse erhalten. Ein ³¹P-NMR Spektrum zeigte einen Umsatz von DOPO von nur 61%, deshalb wurde von weiterer Analytik abgesehen.

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

δ = 14,73 (DOPO, 0,61P, s), 37,87 (Produkt, 0,39P, m) ppm.

Synthese mit 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)cyclotetrasiloxan und DOPO



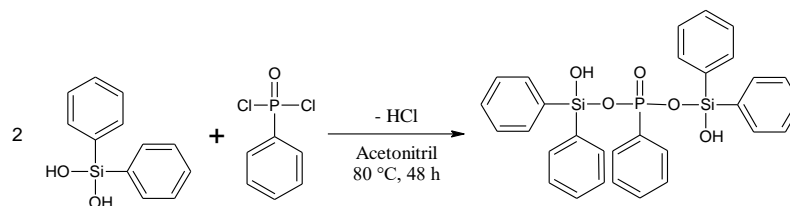
Schema 10.3. Synthese eines Flammenschutzmittels aus 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)cyclotetrasiloxan und DOPO.

In einen Dreihalskolben, der mit Rückflusskühler mit Stickstoffanschluss und Magnetrührkern ausgestattet war, wurden 2,77 g (12,8 mmol, 4 Äquivalente) DOPO, 2,23 g (3,2 mmol, 1 Äquivalent) 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)cyclotetrasiloxan und 0,1 g (0,38 mmol, 0,12 Äquivalente) Triphenylphosphin gegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren für 7,5 h bei 190 °C Ölbadtemperatur gehalten. Während der Reaktion bildeten sich farblose Kristalle am Glasstopfen. Anschließend wurde das Ölbad entfernt und die Reaktionsmischung abgekühlt. Zum Lösen des abgekühlten Produktes wurden etwa 30 mL Toluol in den Dreihalskolben gegeben und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Als Produkt der Reaktion wurde eine sehr zähe, klare, farblose Masse erhalten, die in Toluol bei Raumtemperatur nicht löslich war. Ein ^{31}P -NMR Spektrum zeigte einen Umsatz von DOPO von nur 75%, deshalb wurde von weiterer Analytik abgesehen.

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K):

$\delta = 14,64$ (DOPO, 0,25P, s), $34,87$ (Produkt, 0,75P, m) ppm.

Synthese von Si-P (niedermolekular)



Schema 10.4: Synthese von „Si-P“ aus Diphenylsilandiol und Dichlorodiphenylphosphinoxid.

In einem 250 mL Dreihalsrundkolben, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Magnetrührkern ausgestattet war, wurden 20,0 g (92 mmol, 2 Äquivalente) Diphenylsilandiol in 60 mL Acetonitril (wasserfrei) vorgelegt. Über den Rückflusskühler wurde ein gleichmäßiger Stickstoffstrom angelegt, der zu mit gesättigter Natriumhydroxidlösung gefüllten Waschflaschen führte. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und im Anschluss wurde eine Lösung von 9,0 g (46 mmol, 1 Äquivalent) Dichlorodiphenylphosphinoxid in 40 mL Acetonitril in einem Zeitraum von 1 h über einen Tropftrichter zugetropft. Die Lösung wurde refluxiert, bis ein Test mit einem Indikatorpapier ergab, dass kein Chlorwasserstoff mehr entsteht. Die Lösung wurde abgekühlt und in etwa 100 mL Ethanol gegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit Hilfe eines Faltenfilters abgetrennt und mit wenig Ethanol gewaschen. Das erhaltene Produkt (weißer Feststoff) wurde bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ausbeute betrug 20,9 g (82% der theoretischen Ausbeute).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 122 MHz, 298 K):

δ = 11,27 (s) ppm.

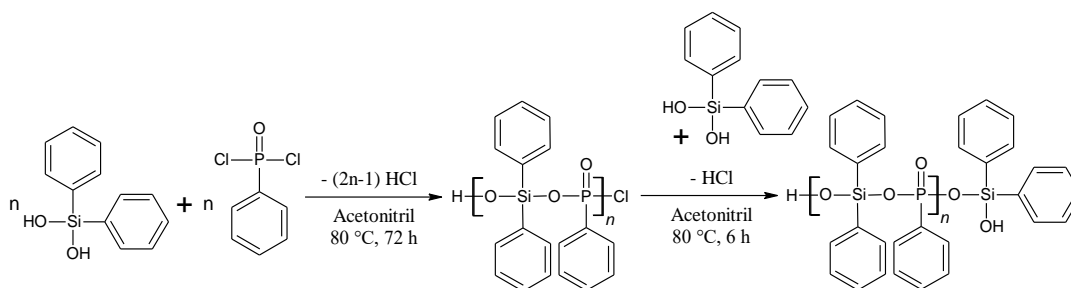
¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 298 K):

δ = 7,63 (m, 25H), 5,25 (s, 2,5H) ppm.

TGA (N₂):

T_{99%} = 204 °C, T_{95%} = 280 °C

Synthese von Si-P (Polymer)



Schema 10.5: Synthese von der niedermolekularen Variante von „Si-P“ aus Diphenylsilandiol und Dichlorodiphenylphosphinoxid.

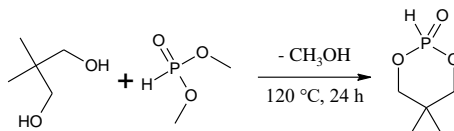
In einem 250 mL Dreihalsrundkolben, der mit Tropftrichter, Rückflusskühler und Rührkern ausgestattet war, wurden 20,0 g (92 mmol, 1 Äquivalent) Diphenylsilandiol in 60 mL Acetonitril (wasserfrei) vorgelegt. Über den Rückflusskühler wurde ein gleichmäßiger Stickstoffstrom angelegt, der zu mit gesättigter wässriger Natriumhydroxidlösung gefüllten Waschflaschen führte. Die Lösung wurde auf 80 °C erhitzt und im Anschluss wurde eine Lösung von 17,9 g (92 mmol, 1 Äquivalent) Dichlorodiphenylphosphinoxid in 40 mL Acetonitril in einem Zeitraum von 1 h über einen Tropftrichter zugetropft. Die Lösung wurde refluxiert, bis ein Test mit einem Indikatorpapier ergab, dass kein Chlorwasserstoff mehr entsteht. Anschließend wurde 1 g (5 mmol, 0,05 Äquivalente) Diphenylsilandiol hinzugegeben und die Reaktionsmischung weitere 6 h refluxiert. Die Reaktionsmischung wurde abgekühlt und in etwa 200 mL Ethanol gegeben. Der entstandene Feststoff wurde mit Hilfe eines Faltenfilters abgetrennt und mit wenig Ethanol gewaschen. Der erhaltene weiße Feststoff wurde bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Die Ausbeute betrug 44,1 g (86% der theoretischen Ausbeute). Dieser Feststoff war nicht in herkömmlichen NMR-Lösungsmitteln löslich.

DSC (10 K·min⁻¹):

$$T_g(\text{Onset}) = 193\text{ °C}$$

10.3.2. Acrylamidbasierte Verbindungen

Ausgangsverbindung DDPO (5,5-Dimethyl-2-oxid- α -1,3,2-dioxaphosphinan)



Schema 10.6: Synthese von DDPO aus Neopentylglykol und Dimethylphosphit.

Die Synthesevorschrift wurde der Literatur¹⁶ entnommen. 41,7 g (400 mmol, 1 Äquivalent) Neopentylglykol und 44,0 g (400 mmol, 1 Äquivalent) Dimethylphosphit wurden in einem Dreihalsrundkolben mit Magnetrührkern und aufgesetzter Destillationsapparatur mit CaCl_2 -Trockenrohr für 24 h auf 120 °C erhitzt. Restliches Methanol wurde unter Vakuum bei 100 °C entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Hochvakuum über eine Glasbrücke durch Destillation gereinigt. Es wurde ein kristalliner weißer Feststoff erhalten. Die Ausbeute betrug 43,0 g (72% der theoretischen Ausbeute).

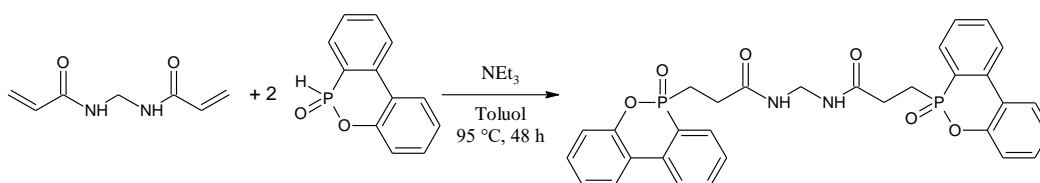
^{31}P -NMR (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K, ^1H -entkoppelt):

$\delta = 3,2$ (s) ppm.

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 298 K):

$\delta = 6,87$ (d, $J = 677$ Hz, 1H); 4,00 (s, 4H); 1,23 (s, 3H) 0,90 (s, 3H) ppm.

Optimierte Synthese von BA-DOPO-m



Schema 10.7: Synthese von BA-DOPO-m aus Bisacrylamid (BA) und DOPO.

In einen 500 mL-Dreihalsrundkolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 300 mL wasserfreies Toluol, 100 mg (0,8 mmol) 4-Methoxyphenol, 20,0 g (130 mmol, 1 Äquivalent) Bisacrylamid, 56,2 g (260 mmol, 2 Äquivalente) DOPO und 8 mL (58 mmol) Triethylamin gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Nach 48 h wurde die Reaktionsmischung auf etwa 50 °C abgekühlt und die überstehende Toluolphase wurde abdekantiert. Der entstandene weiße Feststoff

wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 100 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 59,2 g (78% der theoretischen Ausbeute).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

$\delta = 37,92$ (d, $J = 11,3$ Hz) ppm.

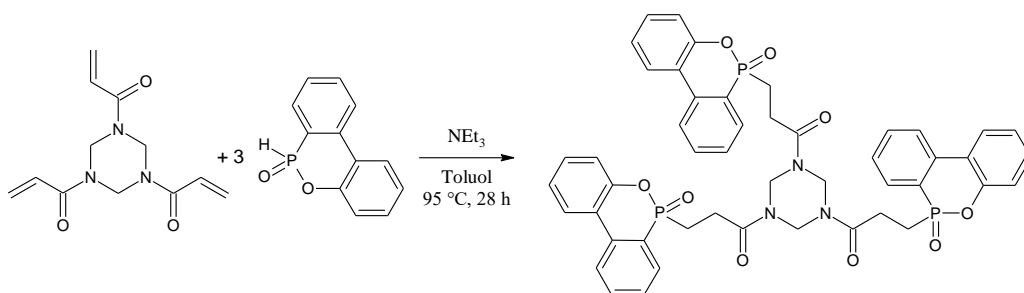
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

$\delta = 8,97 - 7,88$ (m, 5H), 7,70 – 7,58 (m, 3H), 7,57 – 7,12 (m, 10H), 4,47 (td, $J = 6,1, 2,5$ Hz, 2H), 2,65 – 2,41 (m, 4H), 2,41 – 2,25 (m, 4H) ppm.

TGA (N₂):

$T_{99\%} = 271$ °C, $T_{95\%} = 300$ °C

Optimierte Synthese von TAHHT-DOPO-m



Schema 10.8: Synthese von TAHHT-DOPO-m aus 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin (TAHHT) und DOPO.

In einen Ein-Liter-Dreihalsrundkolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 500 ml trockenes Toluol, 200 mg (1,61 mmol) 4-Methoxyphenol, 30 g (0,120 mol, 1 Äquivalent) 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin, 12 ml (0,087 mol) Triethylamin und 77,8 g (360 mmol, 3 Äquivalente) DOPO gegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95 °C erwärmt und die Temperatur wurde 28 h gehalten, wobei sich nach etwa 12 h zwei Phasen bildeten. Die Reaktionsmischung wurde auf etwa 50 °C abgekühlt und die überstehende Toluolphase wurde abdekantiert. Der entstandene weiße Feststoff wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 110 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 89,4 g (83% der theoretischen Ausbeute).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

$\delta = 37,21$ (s) ppm.

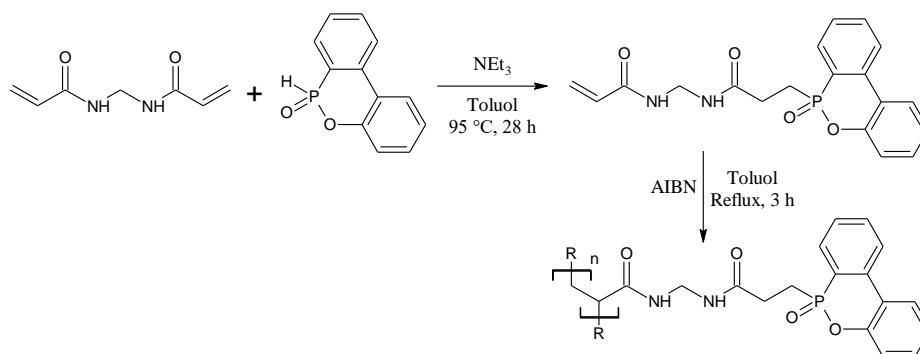
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ = 7,99 – 7,85 (m, 3H), 7,73 – 7,60 (m, 1H), 7,47 (td, J = 7,4, 3,3 Hz, 1H), 7,33 (dd, J = 8,5, 6,6 Hz, 1H), 7,22 (dd, J = 7,9, 6,2 Hz, 2H), 5,24 (d, J = 13,7 Hz, 1H), 5,07 (d, J = 13,5 Hz, 1H), 2,84 (m, 2H), 2,45 – 2,22 (m, 2H).

TGA (N₂):

T_{99%} = 299 °C, T_{95%} = 316 °C

Optimierte Synthese von BA-DOPO



Schema 10.9: Synthese von BA-DOPO aus Bisacrylamid (BA) und DOPO.

In einen Ein-Liter-Dreihalsrundkolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 600 mL wasserfreies Toluol, 200 mg (1,61 mmol) 4-Methoxyphenol, 50 g (324 mmol, 1 Äquivalent) Bisacrylamid und 18 mL (130 mmol) trockenes Triethylamin vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Innerhalb von 3 h wurden portionsweise 73,5 g (340 mmol, 1,05 Äquivalente) DOPO zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weitere 25 h bei 95 °C gerührt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die vollständige Umsetzung von DOPO wurde nachgewiesen durch ³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K): 37,64 ppm (m).

Anschließend wurde das Trockenrohr durch eine Stickstoffzuleitung ausgetauscht und die Stickstoffzufuhr gestartet. Die Mischung wurde 1 h zum leichten Sieden erwärmt (Heizbadtemperatur ca. 125 °C). Unter kräftigem Rühren wurden im Abstand von 5 min Portionen von 1,5 mL und 0,5 mL einer 0,2 M Lösung von Azobis(isobutyronitril) (AIBN) in Toluol zugetropft. Innerhalb weniger Minuten entstand eine Polymersuspension. Um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen, wurde noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C wurde die überstehende Toluol-Lösung durch Dekantieren von der zähflüssigen Polymerphase abgetrennt. Letztere wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 90 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 118,0 g (96% der Theorie).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

δ = 37,25 (m) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ = 7,92 (m, 1H), 7,89 (m, 1H), 7,69 (m, 1H), 7,50 (m, 1H), 7,36 (m, 1H), 7,18 (m, 4H), 6,96 (m, 1H), 4,63 + 4,51 (t, ³J_{HH} 6,12 Hz + 5,77 Hz, 2H), 2,49 + 2,39 (m/s, 7H) ppm.

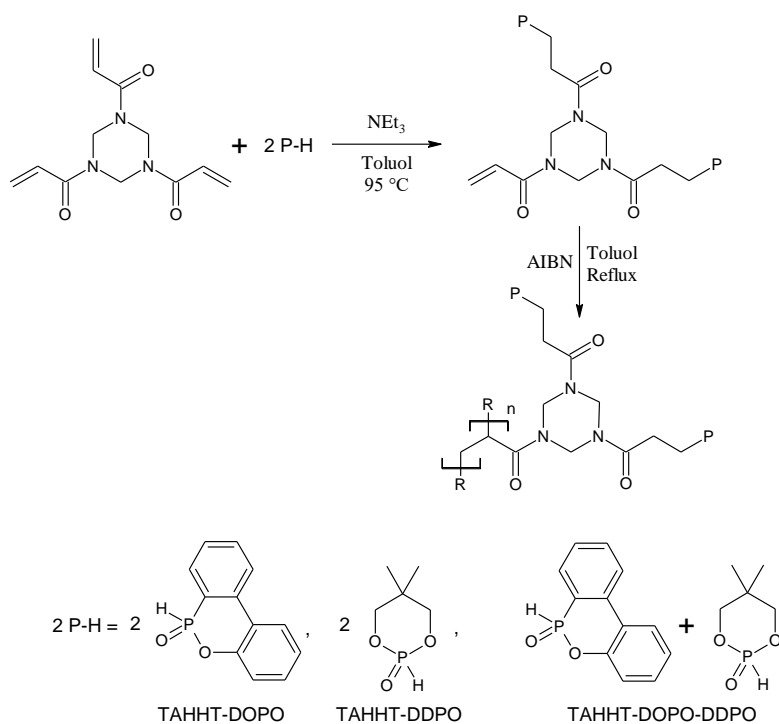
TGA (N₂):

T_{99%} = 220 °C, T_{95%} = 281 °C

DSC (10 K·min⁻¹):

T_g(Onset) = 113 °C

Optimierte Synthesen von TAHHT-DOPO, TAHHT-DDPO und TAHHT-DOPO-DDPO



Schema 10.10: Vereinfacht dargestellte Synthesen von TAHHT-DOPO, TAHHT-DDPO und TAHHT-DOPO-DDPO, die genauen Verhältnisse sind in den unten beschriebenen Synthesevorschriften zu finden.

TAHHT-DOPO

In einen Ein-Liter-Dreihalsrundkolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 400 ml wasserfreies Toluol, 200 mg (1,61 mmol) 4-Methoxyphenol, 30 g (120 mmol, 1 Äquivalent) 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und 12 ml (87 mmol) trockenes Triethylamin vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Innerhalb von 3 h wurden portionsweise 54,4 g (252 mmol, 2,1 Äquivalente) DOPO zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weitere 15 h bei 95 °C gerührt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die vollständige Umsetzung von DOPO wurde nachgewiesen durch ³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K): 37,34 (m) ppm.

Anschließend wurde das Trockenrohr durch eine Stickstoffzuleitung ausgetauscht und die Stickstoffzufuhr gestartet. Die Mischung wurde 2 h zum leichten Sieden erwärmt (Heizbadtemperatur ca. 125 °C). Unter kräftigem Rühren wurden im Abstand von 5 min Portionen von 1,2 mL und 1 mL einer 0,2 M Lösung von AIBN in Toluol zugetropft. Innerhalb weniger Minuten entstand eine Polymersuspension. Um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen, wurde noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C wurde die überstehende Toluol-Lösung durch Dekantieren von der zähflüssigen Polymerphase abgetrennt. Letztere wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 130 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 83,1 g (98% der Theorie).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

δ = 37,27 (m) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ = 7,89 (m, 4H), 7,64 (m, 2H), 7,46 (m, 2H), 7,18 (m, 8H), 5,19 (m, 6H), 2,84 (m, 3H), 2,35 (s, 8H) ppm.

TGA (N₂):

T_{99%} = 231 °C, T_{95%} = 307 °C

DSC (10 K·min⁻¹):

T_g(Onset) = 110 °C

TAHHT-DDPO

In einen Ein-Liter-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 400 ml wasserfreies Toluol, 200 mg (1,61 mmol) 4-Methoxyphenol, 30 g (120 mmol, 1 Äquivalent) 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und 12 ml (87 mmol) trockenes Triethylamin vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95 °C erwärmt. Innerhalb von 3 h wurden portionsweise 32 g (216 mmol,

1,8 Äquivalente) DDPO zugegeben und die Reaktionsmischung wurde weitere 15 h bei 95 °C gerührt, wobei sich zwei Phasen bildeten. Die vollständige Umsetzung von DDPO wurde nachgewiesen durch ³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K): 27,38 ppm (m).

Anschließend wurde das Trockenrohr durch eine Stickstoffzuleitung ausgetauscht und die Stickstoffzufuhr gestartet. Die Mischung wurde 2 h zum leichten Sieden erwärmt (Heizbadtemperatur ca. 125 °C). Unter kräftigem Rühren wurden im Abstand von 5 min Portionen von 1,2 ml und 1,0 ml einer 0,2 M Lösung von AIBN in Toluol zugetropft. Innerhalb weniger Minuten entstand eine Polymersuspension. Um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen, wurde noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C wurde die überstehende Toluol-Lösung durch Dekantieren von der zähflüssigen Polymerphase abgetrennt. Letztere wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 110 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver mit duroplastischen Eigenschaften erhalten. Die Ausbeute betrug 57 g (92% der Theorie). Der vollständige Umsatz der Doppelbindungen konnte auch mittels ATR-FT-IR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden, da die für Alkene typischen Schwingungsbanden, die im Edukt beobachtet werden konnten (1646 cm⁻¹ (C=C-Streckschwingung), 932 cm⁻¹ (=C-H-Biegeschwingung), von anderen Schwingungsbanden überlagert wurden.

TGA (N₂):

$$T_{99\%} = 181\text{ °C}, T_{95\%} = 255\text{ °C}$$

DSC (10 K·min⁻¹):

$$T_g(\text{Onset}) = 70\text{ °C}$$

TAHHT-DOPO-DDPO

In einen Ein-Liter-Dreihalskolben, der mit einem KPG-Rührer, Rückflusskühler mit Trockenrohr (Kaliumhydroxid) und Thermometer ausgerüstet war, wurden 400 ml wasserfreies Toluol, 200 mg (1,61 mmol) 4-Methoxyphenol, 30 g (120 mmol, 1 Äquivalent) 1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin und 12 ml (87 mmol) trockenes Triethylamin vorgelegt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung unter Rühren auf 95°C erwärmt. Innerhalb von 3 h wurden portionsweise 17,8 g (120 mmol, 1 Äquivalent) DDPO zugegeben. Nach dem kontinuierlichen Rühren der Reaktionslösung für weitere 25 h bei 95 °C, wurden portionsweise 28,5 g (132 mmol, 1,1 Äquivalente) DOPO innerhalb von zwei Stunden zu der Reaktionsmischung gegeben. Nach weiterem Rühren für 10 h bei 95 °C, wurde der vollständige Umsatz von DDPO und DOPO durch ³¹P-NMR-Messung bestimmt. ³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K): 27,44 ppm (m), 37,29 ppm (s).

Anschließend wurde das Trockenrohr durch eine Stickstoffzuleitung ausgetauscht und die Stickstoffzufuhr gestartet. Die Mischung wurde 2 h zum leichten Sieden erwärmt (Heizbadtemperatur ca. 125 °C). Unter kräftigem Rühren wurden im Abstand von 5 min Portionen von 1,2 ml und 1 ml einer

0,2 M Lösung von AIBN in Toluol zugetropft. Innerhalb weniger Minuten entstand eine Polymersuspension. Um die Polymerisationsreaktion zu vervollständigen, wurde noch 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen auf ca. 60 °C wurde die überstehende Toluol-Lösung durch Dekantieren von der zähflüssigen Polymerphase abgetrennt. Letztere wurde zunächst im Vakuumtrockenschrank bei ca. 7 mbar langsam bis auf 110 °C erhitzt und über Nacht getrocknet. Nach dem Zermahlen des Produkts wurde ein weißes Pulver erhalten. Die Ausbeute betrug 74 g (97% der Theorie). ^{31}P -NMR-Messungen zeigen, dass das eingesetzte Verhältnis von DOPO und DDPO so auch in das Polymer eingebaut wurde:

^{31}P -NMR (CDCl_3 , 122 MHz, 298 K):

$\delta = 27,33(\text{m, DDPO, } 0,45\text{P}), 37,31(\text{s, DOPO, } 0,55\text{P})$ ppm.

TGA (N_2):

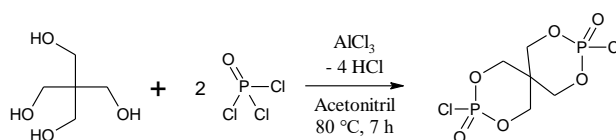
$T_{99\%} = 220\text{ °C}$, $T_{95\%} = 268\text{ °C}$

DSC ($10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$):

$T_g(\text{Onset}) = 111\text{ °C}$

10.3.3. Phosphorspezies mit unterschiedlicher chemischer Umgebung

Ausgangsverbindung Spiro-Cl (2,4,8,10-tetraoxa-3,9-diphosphaspiro[5.5]undecan 3,9-dioxid)



Schema 10.11: Synthese von Spiro-Cl aus Pentaerythrit und Phosphorylchlorid.

Die Synthese von Spiro-Cl erfolgte in Anlehnung an eine Synthesevorschrift aus der Literatur¹³⁴. In einem ausgeheizten 1 L-Dreihalsrundkolben, der mit Magnetrührkern und Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Anschluss an mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgestattet war, wurden 550 mL trockenes Acetonitril vorgelegt. Im Stickstoffgegenstrom und unter starkem Rühren wurden 110 g (808 mmol, 1 Äquivalent) Pentaerythrit und anschließend 145 mL (1620 mmol, 2 Äquivalente) Phosphorylchlorid hinzugegeben. Zuletzt wurden 1,1 g (8,1 mmol, 0,01 Äquivalente) Aluminiumchlorid hinzugefügt. Die Suspension wurde bei 80 °C Ölbadtemperatur für 7 h refluxiert, bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war. Nach dem Abkühlen der

Reaktionsmischung wurde der Feststoff filtriert und mit kaltem Ethanol und anschließend mit Chloroform gewaschen. Das Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei 40 °C über Nacht getrocknet. Die Ausbeute an weißem Feststoff betrug 116,2 g (63% der theoretischen Ausbeute).

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 122 MHz, 298 K):

$\delta = -7,27$ (s) ppm.

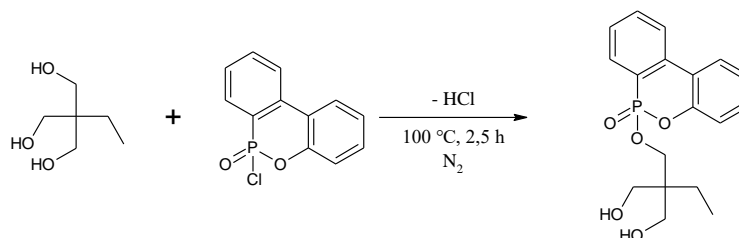
¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 298 K):

$\delta = 4,25 - 4,20$ (8H, d, $J = 12,33$ Hz) ppm.

¹³C NMR (DMSO-d₆, 76 MHz, 298 K):

$\delta = 68,38$ (4C), $35,84$ (1C) ppm.

Ausgangsverbindung DOPO-TMP



Schema 10.12: Synthese von DOPO-TMP aus Trimethylolpropan und DOPO-Cl.

Die Synthese von DOPO-TMP erfolgte anhand einer Literaturvorschrift¹²⁷. In einen 500 mL-Dreihalsrundkolben, der mit Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Leitung zu Waschflaschen (gesättigte wässrige Natriumhydroxid-Lösung), Magnetrührkern und Septum ausgestattet war, wurden 23,6 g (171 mmol, 3 Äquivalente) Trimethylolpropan vorgelegt. Die Ölbadtemperatur wurde auf 100 °C erhöht. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden im Verlauf von 100 min 14,4 g (58 mmol, 1 Äquivalent) DOPO-Cl zugegeben. Die Temperatur wurde für weitere 45 min beibehalten. Während der gesamten Reaktionszeit wurde die Apparatur mit Stickstoff gespült. Nach dem Erkalten der Schmelze wurden ca. 200 mL Chloroform zugegeben und das Reaktionsprodukt darin gelöst. Diese Lösung wurde zweimal mit etwa 100 mL gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend mit Wasser im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Zum Entfernen von Wasser wurde die Lösung in einem Rundkolben durch Zugabe von Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Filtration des Trocknungsmittels bei vermindertem Druck wurde das organische Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wurde das Produkt für 6 h im Vakuumtrockenschrank weiter getrocknet, wobei ein leicht rosafarbener Feststoff zurückblieb. Die Ausbeute betrug 16,1 g (80% der theoretischen Ausbeute).

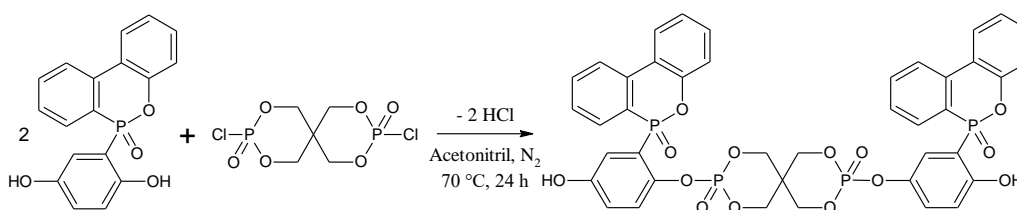
³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

δ = 12,91 (s) ppm.

¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

δ = 8,05 – 7,87 (m, 3H), 7,76 (m, 1H), 7,55 (td, J = 7,5, 1,1 Hz, 1H), 7,42 (td, J = 7,6, 1,4 Hz, 1H), 7,36 – 7,20 (m, 2H), 4,41 – 4,12 (m, 2H), 3,69 – 3,52 (m, 6H), 1,44 – 1,09 (m, 2H), 0,74 (t, J = 7,6 Hz, 3H) ppm.

DOPO-HQ + Spiro-Cl



Schema 10.13: Synthese einer Verbindung aus DOPO-HQ und Spiro-Cl.

Die Synthese aus DOPO-HQ und Spiro-Cl, einer niedermolekularen Variante des in Literatur¹²⁶ ähnlich beschriebenen Produkts, erfolgte nach optimierter Synthesevorschrift. In einen ausgeheizten 500 mL Dreihalsrundkolben, der mit Magnetrührkern und Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Anschluss an mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgestattet war, wurden 32,5 g (100 mmol, 2 Äquivalente) DOPO-HQ und 14,8 g (50 mmol, 1 Äquivalent) Spiro-Cl in etwa 250 mL Acetonitril suspensiert und im Ölbad auf 70 °C erhitzt. Die Apparatur wurde währenddessen kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Diese Temperatur wurde so lange gehalten, bis eine Bestimmung mit Indikatorpapier kein weiteres Entstehen von HCl nachwies (ca. 24 h). Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 37,3 g (85% der theoretischen Ausbeute).

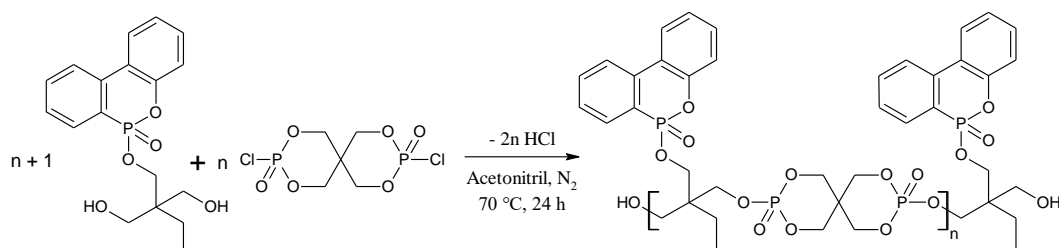
³¹P NMR (DMSO-d₆, 122 MHz, 298 K):

δ = 22,13 (s, 0,6P), -7,04 (s, 0,4P) ppm.

TGA (N₂):

T_{99%} = 258 °C, T_{95%} = 279 °C

DOPO-TMP + Spiro-Cl



Schema 10.14: Synthese einer Verbindung aus DOPO-TMP und Spiro-Cl.

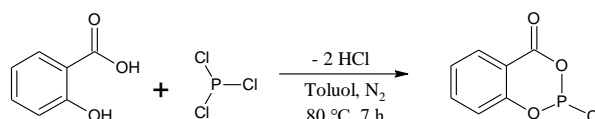
Die Synthese mit DOPO-TMP und Spiro-Cl erfolgte analog zur entsprechenden Synthese mit DOPO-HQ. In einen ausgeheizten 500 mL Dreihalsrundkolben, der mit Magnetrührkern und Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Anschluss an mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgestattet war, wurden 35,2 g (101 mmol, 1 Äquivalent) DOPO-TMP und 30 g (101 mmol, 1 Äquivalent) Spiro-Cl in etwa 250 mL Acetonitril aufgeschlämmt und im Ölbad auf 70 °C erhitzt. Die Apparatur wurde währenddessen kontinuierlich mit Stickstoff gespült. Diese Temperatur wurde so lange gehalten, bis eine Bestimmung mit Indikatorpapier kein weiteres Entstehen von HCl nachwies (ca. 24 h). Anschließend wurden weitere 0,1 g (0,3 mmol) DOPO-TMP zugegeben und die Temperatur weiter für 1 h gehalten. Der ausgefallene Feststoff wurde abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und im Vakuumtrockenschrank über Nacht bei 60 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 57,4 g. (93% der theoretischen Ausbeute). Dieses Produkt war nicht löslich in herkömmlichen NMR-Lösungsmitteln.

TGA (N₂):

$$T_{99\%} = 190\text{ °C}, T_{95\%} = 276\text{ °C}$$

10.3.4. Flammschutzmittel auf Basis phosphorylierter Salicylsäure

Ausgangsverbindung CBDP



Schema 10.15: Synthese von CBDP (2-Chloro-4H-benzo[d][1,3,2]dioxaphosphinin-4-on 2-oxid) aus Salicylsäure und Phosphortrichlorid.

Die Synthese von CBDP erfolgte nach einer angepassten Literaturvorschrift¹³⁵. In einem 250 mL-Dreihalsrundkolben, der mit Magnetrührkern und Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Anschluss an mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgestattet war, wurden 60,0 g (343 mmol, 1 Äquivalent) Salicylsäure in 65 mL trockenem Toluol vorgelegt. Nach der Zugabe von 65 mL (746 mmol, 1,7 Äquivalente) Phosphortrichlorid wurde die Mischung für 5 h auf 80 °C (Ölbadtemperatur) erhitzt, während die Apparatur kontinuierlich mit Stickstoff gespült wurde. Anschließend wurde die Temperatur für 2 h auf 120 °C erhöht, bevor überschüssiges Phosphortrichlorid sowie das Lösungsmittel bei vermindertem Druck abdestilliert wurde. Beim Abkühlen kristallisierte das Produkt langsam aus. Die Ausbeute betrug 69,5 g (80% der theoretischen Ausbeute).

³¹P-NMR (CDCl₃, 122 MHz, 298 K):

$\delta = 148.02$ ppm.

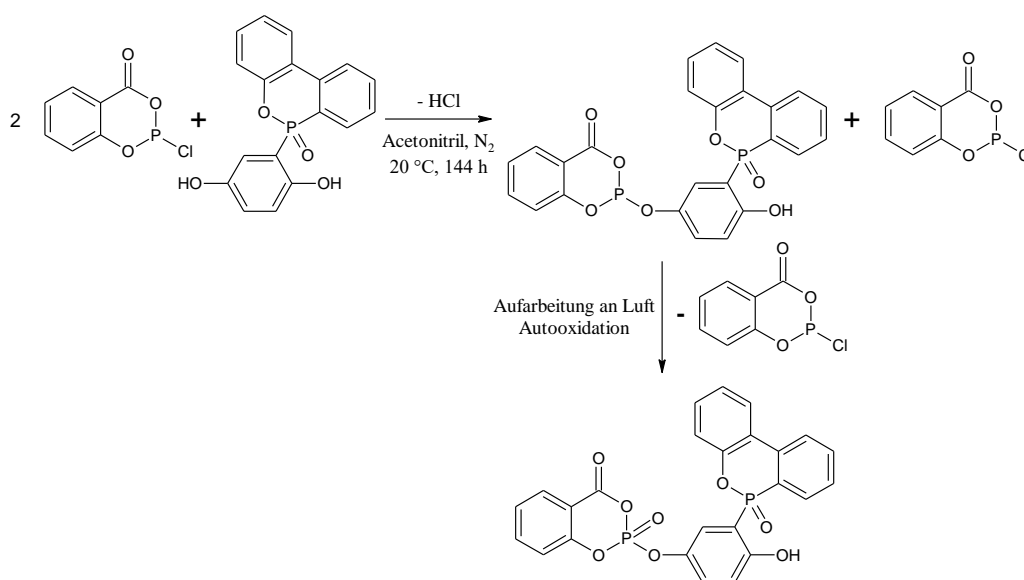
¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz, 298 K):

$\delta = 8,13 - 8,10$ (dd, $J = 7,90$ Hz, $1,75$ Hz, 1H), $7,73 - 7,67$ (ddd, $J = 8,38$ Hz, $7,60$ Hz, $1,76$ Hz, 1H), $7,38 - 7,32$ (t, $J = 8,11$ Hz, 1H), $7,17 - 7,14$ (d, $J = 8,31$ Hz, 1H) ppm.

¹³C-NMR (CDCl₃, 76 MHz, 298 K):

$\delta = 154,16$ (1C), $153,27$ (1C), $137,39$ (1C), $131,42$ (1C), $125,71$ (1C), $120,16$ (1C), $120,15$ (1C) ppm.

CBDP + DOPO-HQ



Schema 10.16: Synthese aus CBDP und DOPO-HQ.

In einem ausgeheizten 100 mL-Dreihalsrundkolben, der mit Rührkern, Tropftrichter und Rückflusskühler mit Stickstoffzuleitung und Anschluss an mit gesättigter Natriumhydroxid-Lösung gefüllten Waschflaschen ausgestattet war, wurden 20 mL trockenes Acetonitril vorgelegt. Im Stickstoffgegenstrom wurden 4,3 g (13 mmol, 1 Äquivalent) DOPO-HQ zugegeben und unter Rühren gelöst. Im Tropftrichter wurden 5,39 g (26 mmol, 2 Äquivalente) aufgeschmolzenes CBDP in 90 mL trockenem Acetonitril gelöst und bei Raumtemperatur langsam zu der Reaktionslösung getropft. Nach einer Reaktionszeit von 144 h wurde die Reaktionslösung filtriert und das erhaltene Produkt wurde bei 40 °C im Vakuumtrockenschrank über Nacht getrocknet. Die Ausbeute des weißen Feststoffes betrug 5,90 g (90% der Theorie, wenn berücksichtigt wird, dass nur eine Funktion CBDP reagiert hat). Der Schmelzpunkt betrug 195,1 °C.

³¹P-NMR (DMSO-d₆, 122 MHz, 298 K):

δ = 22,06 (s, 0,5P), 1,36 (s, 0,5P) ppm.

¹H NMR (DMSO-d₆, 300 MHz, 298 K):

δ = 8,25 (m, 2H), 7,80 (m, 3H), 7,51 (m, 3H), 7,28 (m, 3H), 6,94 (m, 3H), 6,63 (dd, ³J_{HH} = 8,95 Hz + 7,46 Hz, 1H), 5,66 (s, 1H) ppm.

¹³C NMR (DMSO-d₆, 76 MHz, 298 K):

δ = 171,90 (1C), 161,10 (1C), 152,74 (1C), 152,69 (1C), 149,60 (1C), 149,38 (1C), 143,31 (1C), 135,68 (1C), 134,71 (1C), 132,80 (1C), 132,76 (1C), 130,51 (1C), 130,27 (1C), 128,44 (1C), 125,30 (1C), 124,18 (1C), 123,47 (1C), 122,60 (1C), 122,59 (1C), 119,91 (1C), 119,20 (1C), 118,58 (1C), 117,38 (1C), 117,09 (1C), 122,89 (1C) ppm.

TGA (N₂):

T_{99%} = 166 °C, T_{95%} = 212 °C

10.3.5.Funktionalisierte Silikapartikel

Silikapartikel

Die Silikapartikel mit einem mittleren Durchmesser von etwa 57 nm wurden mit einer angepassten Synthese nach Spahn¹³⁶ und Graf und Van Blaaderen¹³⁷ im Stöber-Prozess hergestellt. Dazu wurden 225 mL Ethanol, 12 mL Ammoniak (25% in Wasser, 176 mmol) und 0,5 mL Wasser in einen 500 mL Rundkolben gegeben und in einem Ölbad (48 °C) unter Rühren erhitzt. Die Öffnung des Kolbens wurde bis auf eine kleine Öffnung zum Druckausgleich verschlossen. Die Reaktionsmischungen wurden stetig mit einem Magnetrührer langsam durchmischt. Anschließend wurde eine Mischung von 9 mL Tetraethylorthosilicat (TEOS) (8 g, 41 mmol) und 12,5 mL Ethanol unter starkem Rühren mit Hilfe einer Spritze hinzugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht im Ölbad bei 48 °C weitergerührt, wobei die Rührgeschwindigkeit etwa eine Umdrehung pro Sekunde betrug. Das Reaktionsgemisch färbte sich bläulich, was die Entstehung von Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 30 nm anzeigt. Für ein weiteres Wachstum der Partikel wurden in einer zweiten Stufe bei einer Ölbadtemperatur von 40 °C zunächst 22,5 mL Ethanol und 2,5 mL Ammoniak (25% in Wasser) und nach 20 min unter kurzem schnellen Rühren eine Mischung aus 4,5 mL TEOS (4,2 g, 20,3 mmol) und 5 mL Ethanol zugegeben. Nach Rühren über Nacht wurde die zweite Stufe wiederholt (4,5 mL TEOS). Nach diesen drei Reaktionsstufen lagen etwa 300 mL Dispersion mit einem Silikagehalt von 2% vor.

Silikapartikel mit GPS-Funktionalisierung

50 mL der Silikapartikel-Dispersion in Ethanol wurden in einem 100 mL Rundkolben mit 22 μ L (24 mg, 0,1 mmol) (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilan (GPS) versetzt. Dabei wurde stark gerührt. Nach der Zugabe wurde mit etwa einer Umdrehung pro Sekunde weitergerührt, um eine Zusammenlagerung der Partikel zu verhindern. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung im 60 °C heißen Ölbad für zwei Stunden erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgte durch fünfmaliges Zentrifugieren (8000 rpm, 14 min) und Redispergieren in Ethanol. Der Silikagehalt der erhaltenen Dispersion betrug 2%.

Silikapartikel mit APS-Funktionalisierung

50 mL der Silikapartikel-Dispersion in Ethanol wurden in einem 100 mL Rundkolben mit 20 μ L (21 mg, 0,1 mmol) (3-Aminopropyl)trimethoxysilan (APS) versetzt. Dabei wurde stark gerührt. Nach der Zugabe wurde mit etwa einer Umdrehung pro Sekunde weitergerührt, um eine Zusammenlagerung der Partikel zu verhindern. Der Kolben wurde mit einem Rückflusskühler versehen und die Reaktionsmischung im 60 °C heißen Ölbad für zwei Stunden erhitzt.

Die Aufarbeitung erfolgte durch fünfmaliges Zentrifugieren (8000 rpm, 14 min) und Redispergieren in Ethanol. Der Silikagehalt der erhaltenen Dispersion betrug 2%.

10.4. Reinharzformulierungen

Als Matrixharz wurde das einkomponentige Harz RTM6 verwendet. Das bei $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufbewahrte RTM6 wurde über Nacht im Abzug auf Raumtemperatur gebracht. Die Verarbeitung erfolgte im Dispermaten bei $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $4500\text{ Umdrehungen}\cdot\text{min}^{-1}$. Dazu wurden Flammschutzmittel und RTM6 im angegebenen Verhältnis in einen Aluminiumbecher eingewogen. Nach 20 min Rühren wurde das Harz heiß in Aluminiumformen gegossen und im Vakuumtrockenschrank (20 mbar) bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 30 min entgast. Es wurden zwei verschiedene Formen verwendet. Bei kleinen Harzmengen für UL94- und DMA-Proben wurden Einmal-Aluminiumschälchen (Boden ca. $7,5\text{ cm} \times 3,5\text{ cm}$) verwendet. Die Dicke der Probe konnte durch die Einwaage der Harzformulierung in die Schälchen eingestellt werden (UL-94: 4 mm, 13,5 g Harzformulierung; DMA: 2 mm, 9 g Harzformulierung). Die Proben für die *Cone*-Kalorimetrie wurden in speziell angefertigten Aluminiumformen, die vor dem Gießen des Harzes auf $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ vorgeheizt wurden, ausgehärtet. Die Aushärtung erfolgte im Umluftofen zunächst für 1 h bei $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, anschließend wurde mit $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ auf $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ hochgeheizt. $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurden für 2 h gehalten, bevor die Proben zur Verhinderung von Spannungsrissen im geschlossenen Ofen auf Raumtemperatur abkühlten. Die Proben wurden mit einer Bandsäge auf die benötigten Maße für *Cone*-Kalorimetrie, DMA und UL94-Tests zurechtgesägt. Für UL94-Tests wurden die Sägekanten glattgeschliffen.



Abbildung 10.1: Aluminiumform für Proben für *Cone*-kalorimetrische Messungen. Links: geöffnet, rechts: geschlossen.

10.5. Herstellung der Faserverbundproben

Die Harzformulierung wurde gemischt wie in Abschnitt 10.4 beschrieben wurde. Für eine Platte mit einer Dicke von 2 mm wurden 300 g Harzformulierung benötigt, bei einer Platte mit einer Dicke von 4 mm 500 g Harzmischung. Die Herstellung der Faserverbundproben erfolgte in einem optimierten Handlaminierungsprozess angelehnt an die Literatur¹³⁸, der in Abbildung 10.2 schematisch dargestellt ist. Zunächst wurde die Aluminiumform (siehe schematische Darstellung in Abbildung 10.3) mit Trennmittel (Loctite® Frekote® HMT-2) getränkt.

Es wurden rechteckige Lagen G0939 Kohlenstofffasergewebe (420 mm x 220 mm, [0°|90°]) mit einer Schneidemaschine zurechtgeschnitten. Außerdem wurden Polyethylenfolie (PE-Folie) und Abreißgewebe (jeweils 500 mm x 300 mm) zugeschnitten. Die benötigten Lagen Kohlenstofffasergewebe (8 für Platten mit 2 mm Dicke und 16 für Platten mit 4 mm Dicke) wurden zur Bestimmung des resultierenden Faservolumenanteils gewogen. Anschließend wurde auf einem beheizbaren Laminiertisch bei 70 °C zunächst eine PE-Folie gelegt und anschließend eine Lage Kohlenstofffasergewebe. Darauf wurde mit einem Holzstab ein Teil der Harzformulierung verteilt. Nachdem die Fasern mit einer weiteren PE-Folie abgedeckt wurden, wurde mit Hilfe einer Tapezierrolle das Harz auf dem Gewebe verteilt. Wenn nicht die gesamte Faserplatte getränkt werden konnte, musste an die Stellen, an denen Harz fehlte, Harzformulierung nachgegeben werden, indem die obere Folie an dieser Stelle angehoben wurde.

Nachdem die gesamte Faserlage mit Harz getränkt war und zusätzlich überschüssiges Harz mit der Rolle rausgedrückt wurde, sodass sich dieses nur noch zwischen den PE-Folien befand, wurde die obere PE-Folie abgezogen. Eine weitere Lage Fasern wurde mit der gleichen Ausrichtung auf die untere Lage gelegt. Wichtig war, die genaue Ausrichtung der Faserlagen zueinander. Auf diese Lage wurde wieder Harz gegeben und verfahren wie zuvor. Der Vorgang wurde wiederholt, bis die gewünschte Lagenanzahl erreicht war. War die obere PE-Folie zwischendurch zu stark mit Harz verunreinigt oder warf Falten, so wurde diese ausgetauscht. Nach der letzten Lage, wurde zunächst die obere PE-Folie abgezogen. Anschließend wurde eine Lage Abreißgewebe und eine Lage frische PE-Folie auf das Laminat gelegt. Die Probe wurde gewendet und die untere PE-Folie wurde abgezogen und es wurden ebenfalls Abreißgewebe und PE-Folie auf das Laminat gelegt. Zum Abkühlen wurde das Laminat auf eine Metallplatte gelegt.

Währenddessen wurde Dichtungsband aus synthetischem Kautschuk (G-seal 205-ms) in der eingetrennten Aluminiumform angebracht. Für Proben mit 2 mm Dicke reichte eine Lage Dichtungsband und für Proben mit 4 mm Dicke wurden zwei Lagen benötigt. Das abgekühlte Laminat wurde mit einem Skalpell entlang einer Schablone (420 mm x 220 mm) zurechtgeschnitten. Die PE-Folie wurde auf beiden Seiten entfernt und das Laminat wurde in die Aluminiumform gelegt, die anschließend mit dem Deckel fest verschlossen wurde. Dabei wurde ein Vakuumschlauch an dem Auslass angebracht, in den

überschüssiges Harz herausgedrückt wurde. Zum effektiven Herausdrücken wurden zunächst die Schrauben, die am weitesten vom Schlauch entfernt waren, festgezogen und erst danach die in Schlauchnähe. Die Form wurde in den auf 160 °C vorgeheizten Umluftofen gelegt, der Schlauch wurde aus einer Seitenöffnung des Ofens herausgeleitet und mit einer Druckluftvorrichtung verbunden. Es wurde ein Überdruck von 2 bar angelegt und stetig nachgeregelt, wenn er sich änderte. Nach einer Stunde bei 160 °C wurde die Temperatur langsam auf 180 °C erhöht. Diese Temperatur wurde 2 h gehalten, bevor die Probe im Ofen auf Raumtemperatur abkühlte. Jede so hergestellte Platte wurde vor der Verwendung mittels Ultraschallmessung (Prüfsystem USPC 3060, Ingenieurbüro Dr. Hillger, High-Tech-Ultrasonic-Technique, Braunschweig, Prüfkopf H5M) in Wasser mit einer Glasplatte als Hilfsreflektor auf Unregelmäßigkeiten überprüft. Nur Platten mit einheitlicher Dichte und ohne (Luft-) Einschlüsse wurden verwendet.

Proben für die Messung der interlaminaren Scherfestigkeit und *Cone*-Kalorimetrie wurden mit einer wassergekühlten Diamantkreissäge gesägt.

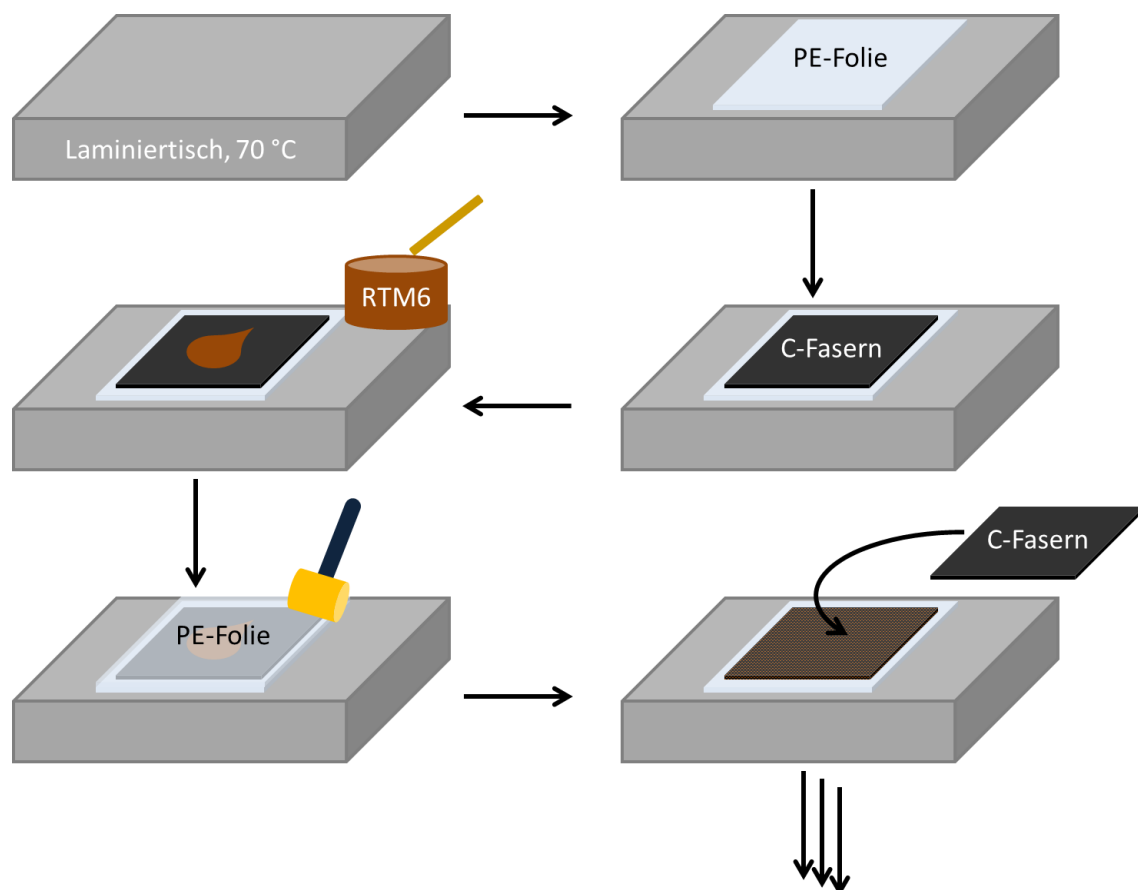
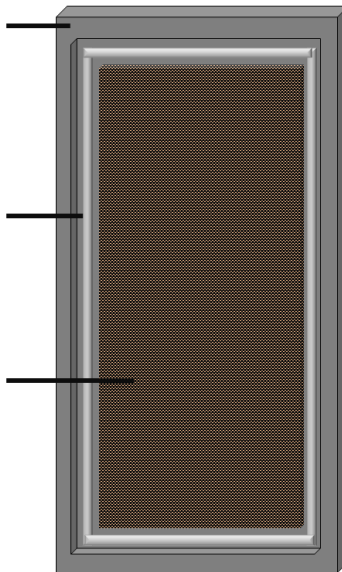


Abbildung 10.2: Schematische Darstellung des optimierten Handlaminierungsprozesses.

Unterteil der Aluminiumform
(mit Trennmittel beschichtet)

Dichtungsband

Laminierte Probe mit Abreiß-
gewebe oben und unten



Überdruck 2 bar

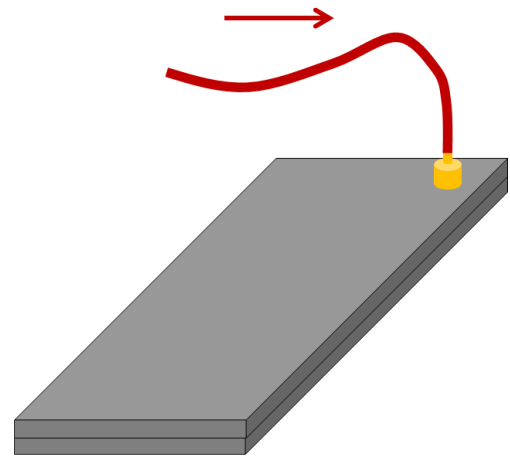


Abbildung 10.3: Schematische Darstellung der verwendeten Aluminiumform. Links ist die mit Trennmittel, Dichtband und Probe präparierte Unterseite zu sehen, rechts die geschlossene Form mit angeschlossenem Druckluftschlauch.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Freiland-Brandversuch am WIWeB mit Nachweis der Entstehung potentiell lungengängiger Faserbruchstücke. (Foto: Sebastian Eibl, WIWeB).....	2
Abbildung 2.1: Chemische Strukturen von DGEBA ($0 < m < 1$), TGMDA und einem Epoxy-Novolak.	4
Abbildung 2.2: Chemische Struktur von den in dem Einkomponentenharz RTM6 enthaltenen aromatischen, aminischen Härtern.	5
Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der graphitartigen Struktur von Kohlenstofffasern.....	6
Abbildung 2.4: Schematische Darstellung des Handlaminierens.	7
Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Autoklav-Prozesses.....	8
Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des RTM-Verfahrens.....	8
Abbildung 2.7: Schematischer Aufbau eines Probenkopfs für die Einpunktbiegemessung in der DMA.	11
Abbildung 2.8: Schematische Darstellung des Dreipunktbiegeversuchs zur Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit.	12
Abbildung 3.1: Teilreaktionsschritte des Polymerabbaus.....	14
Abbildung 3.2: Vorgänge während eines Polymerbrandes (links) mit eingezeichneten möglichen Eingriffen durch die Flammschutzmittel (rechts), Abbildung angelehnt an die Literatur ^{37,38}	15
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des UL94-V-Flammtests.....	16
Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der Funktionsweise eines <i>Cone</i> -Kalorimeters.	17
Abbildung 3.5: Gesamtaufbau des verwendeten <i>Cone</i> -Kalorimeters (links), Probe während der Bestrahlung nach der Entzündung (Mitte) und nach dem Erlöschen der Flamme (rechts).	18
Abbildung 3.6: Schematischer Aufbau eines Py-GC/MS-Geräts.	19
Abbildung 3.7: Chemische Strukturen von TBBPA, DOPO und DOPO-HQ.....	23
Abbildung 3.8: Chemische Strukturen von Tetrakis(DOPO-methyl)bisphenol A und DOPO-EDA als Beispiele für reaktive Flammschutzmittel.	23
Abbildung 3.9: Hauptreaktionen der Flammeninhibierung durch phosphorhaltige Flammschutzmittel.	23
Abbildung 3.10: Thermisches Verhalten von DOPO, Bildung von PO·-Radikalen und Dibenzofuran und kalkulierte Reaktionsenergien. ^{37,72,77,78}	24
Abbildung 3.11: Chemische Strukturen sternförmiger, phosphorhaltiger, additiver Flammschutzmittel für Epoxidharze: DOPI, THIC-(DOP-O) ₃ und THIC-(DDP-O) ₃	25
Abbildung 3.12: Chemische Strukturen von PFR, PolyDOPAc und HFC-X als Beispiele für polymere Flammschutzmittel.....	26
Abbildung 3.13: Chemische Strukturen von DOPI und DOPP im Vergleich.	29
Abbildung 3.14: Chemische Strukturen von DMPI, DMPP und TEDAP.	29

Abbildung 4.1: REM-Bild von Kohlenstoffasern nach thermischer Bestrahlung von Faserverbundmaterial (60 kW·m ⁻² , 1200 s), der Durchmesser unbehandelter Fasern betrug 7,3 μm.....	32
Abbildung 4.2: Mittlerer Faserdurchmesser von Kohlenstoffasern nach 20 min Bestrahlung bei 60 kW·m ⁻² in Abhängigkeit von Art und Gehalt an Flammschutzmittel in der Matrix. Die Werte wurden der Literatur entnommen. ¹²	34
Abbildung 6.1: Strukturen der zu vergleichenden phosphorhaltigen Flammschutzmittel RDP, SPB100 und HFC-X.	37
Abbildung 6.2: TGA-Ergebnisse von den kommerziellen Flammschutzmitteln SPB100, HFC-X und RDP in Stickstoff (links) und Luft (rechts).....	37
Abbildung 6.3: Py-GC/MS-Ergebnisse von den Reinsubstanzen SPB100, HFC-X und RDP.	38
Abbildung 6.4: TGA-Ergebnisse von kommerziellen Flammschutzmitteln in RTM6 unter Stickstoff (links) und Luft (rechts).	40
Abbildung 6.5: HRR-Kurven der mit kommerziellen Flammschutzmitteln modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, 35 kW·m ⁻²) und Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, 60 kW·m ⁻²). ..	44
Abbildung 6.6: REM-Bilder der Rückstände aus Cone-kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m ⁻² nach 10 min: a- RTM6, b- RTM6 + 10% RDP, c- RTM6 + 10% SPB100, d- RTM6 + 10% HFC-X.	44
Abbildung 6.7: Schematische Darstellung unterschiedlicher Siliziumverbindungen. In hellblau ist PDMS dargestellt, in grau Siliziumdioxid, schwarz sind epoxidharzverträgliche Außenblöcke.	46
Abbildung 6.8: Chemische Strukturen von „Epoxy-Si“: 2,4,6,8-Tetramethyl-2,4,6,8-tetrakis(propylglycidylether)-cyclotetrasiloxan und dem Zwillingsmonomer (2,2'-Spirobi[4H-1,3,2-benzodioxasilin]). Über der Strukturformel des Zwillingsmonomers ist eine Probe der Verbindung nach thermischer Behandlung bei 200 °C im Umluftofen für 60 min gezeigt.	46
Abbildung 6.9: TGA-Ergebnisse von kommerziellen Siliziumverbindungen und dem Zwillingsmonomer in Formulierungen von 10% in RTM6 in Stickstoff.....	48
Abbildung 6.10: TGMDA+ stöchiometrische Menge an Zwillingsmonomer nach der Aushärtung im Temperaturprogramm, das der RTM6-Härtung entspricht.	50
Abbildung 6.11: TGA-Ergebnisse der ausgewählten Zwillingsmonomer enthaltenden Proben.	50
Abbildung 6.12: Py-GC/MS-Chromatogramm vom reinen Zwillingsmonomer.....	51
Abbildung 6.13: TGA-Ergebnisse von Si-P in Stickstoff und Luft.	53
Abbildung 6.14: Py-GC/MS-Ergebnisse von der Reinsubstanz Si-P.....	54
Abbildung 6.15: TGA-Ergebnisse von SPB100, Nanopox F400 und Mischungen davon in RTM6 unter Stickstoff (links) und Luft (rechts).....	55
Abbildung 6.16: HRR-Kurven der mit SPB100 und NPF400 modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, 35 kW·m ⁻²) und Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, 60 kW·m ⁻²).	59
Abbildung 6.17: REM-Bilder der Rückstände aus Cone-kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m ⁻² nach 10 min: RTM6 + 5% SPB100 + 5% NPF400.	59

Abbildung 6.18: TGA-Ergebnisse von Si-P in RTM6 im Vergleich zu reinem RTM6 unter Stickstoff.....	60
Abbildung 6.19: HRR-Kurven der mit Si-P modifizierten Reinharzproben (links, 4 mm Dicke, 35 kW·m ⁻² 2) und der mit Si-P, Zwillingsmonomer oder DOPO-HQ und DPSD modifizierten Faserverbundmaterialien (rechts, 2 mm Dicke, 60 kW·m ⁻²).....	63
Abbildung 6.20: REM-Bilder der Rückstände aus <i>Cone</i> -kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m ⁻² nach 10 min: RTM6 + 10% Si-P in zwei unterschiedlichen Vergrößerungen (links: 100-fach, rechts: 500- fach).	63
Abbildung 6.21: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Acrylamidverbindungen, Vergleich von niedermolekularen und polymeren Spezies basierend auf BA oder TAHHT und DOPO in Stickstoff (links) und Luft (rechts).....	68
Abbildung 6.22: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Polyacrylamiden, Vergleich unterschiedlicher Phosphorspezies an TAHHT.....	68
Abbildung 6.23: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Acrylamidverbindungen in RTM6, Vergleich von niedermolekularen und polymeren Spezies basierend auf BA oder TAHHT und DOPO in Stickstoff (links) und Luft (rechts).....	71
Abbildung 6.24: TGA-Ergebnisse von phosphorhaltigen Polyacrylamiden in RTM6, Vergleich unterschiedlicher Phosphorspezies an TAHHT.	71
Abbildung 6.25: HRR-Kurven der mit acrylamidbasierten Flammenschutzmitteln modifizierten Reinharzproben (4 mm Dicke, 35 kW·m ⁻²). Links: Vergleich der niedermolekularen und polymeren Verbindungen, rechts: Vergleich der unterschiedlichen Phosphorspezies.	75
Abbildung 6.26 HRR-Kurven der mit acrylamidbasierten Flammenschutzmitteln modifizierten Faserverbundmaterialien (2 mm Dicke, 60 kW·m ⁻²). Links: Vergleich der niedermolekularen und polymeren Verbindungen, rechts: Vergleich der unterschiedlichen Phosphorspezies.	75
Abbildung 6.27: REM-Bilder der Rückstände nach <i>Cone</i> -kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m ⁻² für 600 s: (a) RTM6; (b) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO; (c) RTM6 + 10% TAHHT-DDPO; (d) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.....	77
Abbildung 6.28: TGA-Ergebnisse der Verbindungen DOPO-HQ-Spiro und DOPO-TMP-Spiro in Stickstoff und Luft.	79
Abbildung 6.29: TGA-Ergebnisse der Formulierungen von 10% DOPO-HQ-Spiro und 10% DOPO-TMP- Spiro in RTM6.....	80
Abbildung 6.30: HRR-Kurven der mit DOPO-HQ-Spiro modifizierten Reinharzproben und RTM6 (4 mm Dicke, 35 kW·m ⁻²).....	81
Abbildung 6.31: REM-Bilder der Rückstände aus <i>Cone</i> -kalorimetrischen Messungen bei 35 kW·m ⁻² nach 10 min: RTM6 + 10% DOPO-HQ-Spiro.	82
Abbildung 6.32: Chemische Struktur von 2-Chloro-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on (CBDP).	82

Abbildung 6.33: TGA-Ergebnisse der Verbindung Salicyl_A aus CDBP und DOPO-HQ in Stickstoff und Luft.	84
Abbildung 6.34: Py-GC/MS-Ergebnisse von der Reinsubstanz Salicyl_A.....	85
Abbildung 7.1: Schematische Darstellung der im Stöber-Prozess synthetisierten Silikapartikel (links) und der Partikel, die mit GPS (Mitte) oder APS (rechts) funktionalisiert wurden.....	86
Abbildung 7.2: REM-Bilder von Kohlenstofffasern (G0939) vor (links) und nach (rechts) thermischer Behandlung in der TGA (650 °C, 20 min, Luft).	87
Abbildung 7.3: Mit SiO ₂ -Partikeln beschichtetes G0939 Gewebe in RTM6.	88
Abbildung 8.1: Schematische Darstellung der Funktionsweise von keramifizierenden Kunststoffen. ...	89
Abbildung 8.2: UL94-Prüftab der RTM6-Probe mit 10% Mica und 10% Calciumphosphat nach der zweiten Beflammung.....	90
Abbildung 8.3: HRR-Kurven der Cone-Kalorimetrie bei 60 kW·m ⁻² der faserverstärkten Probe RTM6 + CF mit einer Dicke von 4 mm und der faserverstärkten Probe RTM6 + CF (4 mm) + keramifizierende Beschichtung (ca. 0,25 mm)..	92
Abbildung 8.4: REM-Bilder der Fasern nach Cone-kalorimetrischen Messungen bei 60 kW·m ⁻² für 1200 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: (a) RTM6; (b) RTM6 + 10% RDP; (c) RTM6 + 10% HFC-X; (d) RTM6 + 10% SPB100.	96
Abbildung 8.5: REM-Bilder der Fasern nach Cone-kalorimetrischen Messungen bei 60 kW·m ⁻² für 1200 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: (a) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO; (b) RTM6 + 10% NPF400; (c) RTM6 + 5% SPB100 + 5% NPF400; (d) RTM6 + 5% DOPO-HQ + 5% DPSD; (e) RTM6 + 10% Si-P; (f) RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.	97
Abbildung 8.6: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei 60 kW·m ⁻² von 2 mm CFK-Proben, die kommerzielle phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten.....	101
Abbildung 8.7: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei 60 kW·m ⁻² von 2 mm CFK-Proben, die acrylamidbasierende, phosphorhaltige Flammschutzmittel enthalten.....	101
Abbildung 8.8: Abhängigkeit des mittleren Faserdurchmessers in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei 60 kW·m ⁻² von 2 mm CFK-Proben, die phosphor- und/oder siliziumhaltige Flammschutzmittel enthalten.....	102
Abbildung 8.9: REM-Bilder der Fasern nach Cone-kalorimetrischen Messungen bei 60 kW·m ⁻² für 1500 s von CFK-Proben mit 2 mm Dicke: Links: RTM6 + 10% RDP, rechts: RTM6 + 10% TAHHT-DOPO-DDPO.....	102
Abbildung 8.10: REM zur Konzentrationsbestimmung an unterschiedlichen Orten; Ablagerungen und Kugeln auf Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% SPB100 in der Matrix nach der Bestrahlung im Cone-Kalorimeter (20 min , 60 kW·m ⁻²).....	103

Abbildung 8.11: Mapping-Aufnahme von Fasern (links: Kohlenstofffaser, rechts: Glasfaser) der faserverstärkten Probe mit 10% SPB100 in der Matrix nach der Bestrahlung im Cone-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m ²).	103
Abbildung 8.12: Mapping-Aufnahme von Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% NPF400 (links) und 5% NPF400 + 5% SPB100 (rechts) in der Matrix nach der Bestrahlung im Cone-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m ²).	104
Abbildung 8.13: Mapping-Aufnahme von Fasern der faserverstärkten Probe mit 10% TAHHT-DOPO in der Matrix nach der Bestrahlung im Cone-Kalorimeter (20 min, 60 kW·m ²).....	105
Abbildung 8.14: Oberflächentemperatur von CFK-Proben mit kommerziellen Flammenschutzmitteln während der Cone-kalorimetrischen Messung bei 60 kW·m ² . Links: CFK-Proben mit einer Dicke von 4 mm, rechts: CFK-Proben mit einer Dicke von 2 mm.	107
Abbildung 8.15: Oberflächentemperatur von CFK-Proben (2 mm Dicke) mit unterschiedlichen Flammenschutzmitteln während der Cone-kalorimetrischen Messung bei 60 kW·m ² . Links: acrylamidbasierte phosphorhaltige Flammenschutzmittel, rechts: Silizium-haltige Verbindungen..	108
Abbildung 8.16: Komplexe Viskosität und Moduln G' und G'' von RTM6-Harz in Abhängigkeit der Zeit bei 120 °C aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).	110
Abbildung 8.17: Komplexe Viskosität von RTM6-Formulierungen in Abhängigkeit der Temperatur (1 °C·min ⁻¹) aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).	110
Abbildung 10.1: Aluminiumform für Proben für Cone-kalorimetrische Messungen. Links: geöffnet, rechts: geschlossen.	138
Abbildung 10.2: Schematische Darstellung des optimierten Handlaminierungsprozesses.	140
Abbildung 10.3: Schematische Darstellung der verwendeten Aluminiumform. Links ist die mit Trennmittel, Dichtband und Probe präparierte Unterseite zu sehen, rechts die geschlossene Form mit angeschlossenem Druckluftschlauch.	141

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Kriterien für die Klassifizierungen nach UL94-V-Flammtest.	16
Tabelle 3.2: Übersicht der aus <i>Cone</i> -Kalorimeter-Messungen ermittelbaren Parameter.....	18
Tabelle 6.1: TGA-Ergebnisse von SPB100, HFC-X und RDP in Stickstoff oder Luft.	38
Tabelle 6.2: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit kommerziellen Flammschutzmitteln.	39
Tabelle 6.3: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit kommerziellen Flammschutzmitteln.	40
Tabelle 6.4: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.....	41
Tabelle 6.5: Zusammenfassung der <i>Cone</i> -kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten RTM6-Proben mit phosphorhaltigen Flammschutzmitteln mit unterschiedlicher chemischer Umgebung des Phosphors.....	43
Tabelle 6.6: Chemische Zusammensetzung der von Evonik erhaltenen Harzformulierungen mit verschiedenen Siliziumspezies.	45
Tabelle 6.7: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit kommerziellen siliziumhaltigen Verbindungen und dem Zwillingsmonomer.....	48
Tabelle 6.8: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit kommerziellen Siliziumverbindungen und dem Zwillingsmonomer in Stickstoff.....	49
Tabelle 6.9: Übersicht der TGA-Ergebnisse von unterschiedlichen Formulierungen, die das Zwillingsmonomer als Komponente enthalten.	50
Tabelle 6.10: Übersicht der TGA-Ergebnisse von Si-P in Stickstoff und Luft.	54
Tabelle 6.11: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6-Proben mit Nanopox F400, SPB100 und Mischungen davon.	55
Tabelle 6.12: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.....	56
Tabelle 6.13: Zusammenfassung der <i>Cone</i> -kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten RTM6-Proben mit Nanopox F400 und SPB100 in unterschiedlichen Konzentrationen.....	58
Tabelle 6.14: Übersicht der TGA-Ergebnisse für RTM6 und RTM6 mit 10% Si-P.....	60
Tabelle 6.15: Zusammenfassung der <i>Cone</i> -kalorimetrische Daten von unverstärkten und verstärkten silizium- und phosphorhaltigen RTM6-Proben.	62
Tabelle 6.16: Übersicht der synthetisierten Verbindungen aus BA oder TAHHT und den Phosphorkomponenten DOPO oder DDPO.....	67
Tabelle 6.17: Übersicht der TGA-Ergebnisse für phosphorhaltige Polyacrylamide.	69

Tabelle 6.18: Mit DMA bestimmte Glasübergangstemperaturen von RTM6-Formulierungen mit Flammenschutzmitteln aus BA, TAHHT, DOPO und DDPO.....	70
Tabelle 6.19: Übersicht der TGA-Ergebnisse für phosphorhaltige Polyacrylamide in RTM6.	72
Tabelle 6.20: Ergebnisse des UL94-V-Brandtests: Mittlere Gesamtnachbrennzeit pro Probe (4 mm) und Klassifizierung.....	73
Tabelle 6.21: Ergebnisse der <i>Cone</i> -Kalorimetrie (unverstärkte Proben: 4 mm, verstärkte Proben: 2 mm).	74
Tabelle 6.22: Übersicht der TGA-Ergebnisse von DOPO-HQ-Spiro und DOPO-TMP-Spiro.	79
Tabelle 6.23: Übersicht der TGA-Ergebnisse von den Formulierungen 10% DOPO-HQ-Spiro und 10% DOPO-TMP-Spiro in RTM6.....	80
Tabelle 6.24: Ergebnisse der <i>Cone</i> -Kalorimetrie bei $35 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ unverstärkter Proben mit einer Dicke von 4 mm.....	81
Tabelle 6.25: Übersicht der TGA-Ergebnisse von der Verbindung Salicyl_A aus CDBP und DOPO-HQ in Stickstoff und Luft.	84
Tabelle 8.1: Übersicht der Versuche zu keramifizierenden Materialien.	90
Tabelle 8.2: Ergebnisse der <i>Cone</i> -Kalorimetrie bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ der faserverstärkten Probe RTM6 + CF mit einer Dicke von 4 mm und der faserverstärkten Probe RTM6 + CF (4 mm) + keramifizierende Beschichtung (ca. 0,25 mm)..	92
Tabelle 8.3: Mittlerer und minimaler Faserdurchmesser von flammgeschützten Proben mit 2 mm Dicke, die im <i>Cone</i> -Kalorimeter 20 min bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ bestrahlt wurden. Die Bestimmung erfolgte durch REM von mindestens 30 Einzelfasern.	95
Tabelle 8.4: Mittlerer und minimaler Faserdurchmesser von flammgeschützten Proben mit 4 mm Dicke, die im <i>Cone</i> -Kalorimeter 20 min bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ bestrahlt wurden. Die Bestimmung erfolgte durch REM von mindestens 30 Einzelfasern.	95
Tabelle 8.5: Der mittlere Faserdurchmesser in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit bei $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$ für unterschiedliche Matrixzusammensetzungen von 2 mm Faserverbundproben.	100
Tabelle 8.6: Mit EDX bestimmte mittlere Elementkonzentrationen auf Faseroberflächen von CFK-Proben nach der Bestrahlung im <i>Cone</i> -Kalorimeter (20 min, $60 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$).....	106
Tabelle 8.7: Rheologische Kenndaten von RTM6-Formulierungen in Abhängigkeit der Temperatur ($1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) aus rheologischen Messungen mit einem Platte-Platte-Rheometer in Oszillation (1 Hz).	109
Tabelle 8.8: Scheinbare interlaminae Scherfestigkeit für unterschiedlich flammgeschützte faserverstärkte RTM6-Proben.	111
Tabelle 8.9: Glasübergangstemperaturen der trockenen und nassen Proben, die mittels DMA über das Maximum des Verlustfaktors bestimmt wurden. Zusätzlich ist die Wasseraufnahme in % nach 14 Tagen Lagerung angegeben.	112

Tabelle 10.1: Abkürzungen der in der NMR-Spektroskopie verwendeten Bezeichnungen für die Multiplizitäten der Signale.	116
--	-----

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung/ Symbol	Bedeutung	Einheit
4,4'-DDS	4,4'-Diaminodiphenylsulfon	-
AIBN	Azobis(isobutyronitril)	
APP	Ammoniumpolyphosphat	-
APS	(3-Aminopropyl)trimethoxysilan	-
BA	Bisacrylamid	-
CBDP	2-Chloro-1,3,2-benzodioxaphosphorin-4-on	-
CF	<i>Carbon Fiber</i> (Kohlenstofffaser)	-
CFK	Kohlenstofffaserverstärkter Kunststoff	-
DBF	Dibenzofuran	
DDM	4,4'-Diaminodiphenylmethan	-
DDPO	5,5-Dimethyl-2-oxid-o-1,3,2-dioxaphosphinan	-
DGEBA	Diglycidylether des Bisphenol A	
DICY	Dicyandiamid	
DMA	dynamisch-mechanische Analyse	
DMDC	3,3'-Dimethyl-4,4'-diamino-dicyclohectylmethan	
DOPO	9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxid	
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>	
EDX	energiedispersive Röntgenanalyse	
EEW	<i>Epoxide Equivalent Weight</i>	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
E-Modul	Elastizitätsmodul	Pa
FL	<i>Fuel Load</i>	$\text{MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
GPS	(3-Glycidylloxypropyl)trimethoxysilan	
HQ	Hydrochinon	
HRR	<i>Heat Release Rate</i>	$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$
ILS	Interlaminare Scherfestigkeit	$\text{N} \cdot \text{mm}^{-2}$
IR	Infrarot	
LDH	<i>Intercalated Layered double Hydroxides</i>	
LOI	<i>Limiting Oxygen Index</i>	%
MARHE	<i>Maximum Average Heat Release Emitted</i>	$\text{kW} \cdot \text{m}^{-2}$
ML	<i>Mass Loss</i>	g
n.b.	keine UL-94-Klassifizierung erreicht (nicht bestanden)	

Abkürzung/ Symbol	Bedeutung	Einheit
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie	
PAN	Polyacrylnitril	
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)	
POSS	<i>Polyhedral Oligomeric Silsesquioxane</i>	
Py-GC/MS	Pyrolyse-Gaschromatographie/Massenspektrometrie	
RDP	Resorcinolbis(diphenylphosphat)	
REM	Rasterelektronenmikroskopie	
RTM	<i>Resin Transfer Molding</i>	
SBI	<i>Single Burning Item</i>	
Si-P	Bis(hydroxydiphenylsilyl)phenylphosphonat	
SMC	<i>Sheet Moulding Compound</i>	
Spiro-Cl	Pentaerythritoldiphosphatdichlorid	
TAHHT	1,3,5-Triacryloylhexahydro-1,3,5-triazin	
tan(δ)	Verlustfaktor (DMA)	
TBBPA	Tetrabromobisphenol A	
TEDAP	<i>N,N',N''</i> -Tris(2-aminoethyl)phosphortriamid	
TEOS	Tetraethylorthosilicat	
T _g	Glasübergangstemperatur	°C
T _{max}	Temperatur bei maximaler Massenverlustrate (TGA)	°C
T _{X%}	Temperatur bei X% Massenverlust (TGA)	°C
TGA	Thermogravimetrische Analyse	
TGMDA	Tetraglycidylmethyldianilin	
THIC	Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurat	
THPO	Trihydroxymethylphosphinoxid	
THR	<i>Total Heat Release</i>	MJ·m ⁻²
TMP	Trimethylolpropan	
TSP	<i>Total Smoke Production</i>	m ²
TSR	<i>Total Smoke Release</i>	m ² ·m ⁻²
tti	<i>Time to Ignition</i>	s
VARI	<i>Vacuum Assisted Resin Infusion</i>	
WHO	<i>World Health Organization</i>	
WIWeB	Wehrwissenschaftliches Institut für Werk- und Betriebsstoffe	
X	Verhältnis der Masse der Matrix zu der Masse der Probe	g·g ⁻¹

Abkürzung/ Symbol	Bedeutung	Einheit
Zwillings- monomer	2,2'-Spirobi[4 <i>H</i> -1,3,2-benzodioxasilin]	

Literatur

- (1) Döring, M.; Eibl, S.; Greiner, L.; Lengsfeld, H. Flame retardant epoxy resin formulations for fiber-reinforced composites. In *Flame Retardant Polymeric Materials: A Handbook*, 1st ed.; Hu, Y., Wang, X., Eds.; CRC Press; Kapitel 15, 2019.
- (2) Martin, F. J.; Price, K. R. Flammability of epoxy resins. *J. Appl. Polym. Sci.* **1968**, *12*, 143–158.
- (3) Braun, U.; Balabanovich, A. I.; Schartel, B.; Knoll, U.; Artner, J.; Ciesielski, M.; Döring, M.; Perez, R.; Sandler, J. K.W.; Altstädt, V. *et al.* Influence of the oxidation state of phosphorus on the decomposition and fire behaviour of flame-retarded epoxy resin composites. *Polymer* **2006**, *47*, 8495–8508.
- (4) Iji, M.; Kiuchi, Y. Flame-retardant epoxy resin compounds containing novolac derivatives with aromatic compounds. *Polym. Adv. Technol.* **2001**, *12*, 393–406.
- (5) Iji, M.; Kiuchi, Y. Self-extinguishing epoxy molding compound with no flame-retarding additives for electronic components. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* **2001**, *12*, 715–723.
- (6) Ciesielski, M.; Burk, B.; Heinzmann, C.; Döring, M. Fire-retardant high-performance epoxy based materials. In *Novel Fire Retardant Polymers and Composite Materials*; Wang, D.-Y., Ed.; Elsevier Ltd., Woodhead Publishing: Cambridge, England, 2017; pp 3–51.
- (7) Ciesielski, M.; Diederichs, J.; Döring, M.; Schäfer, A. Advanced flame-retardant epoxy resins for composite materials. In *Fire and Polymers V: Materials and Concepts for Fire Retardancy*; Wilkie, C. A., Morgan, A. B., Nelson, G. L., Eds.; ACS Symposium Series 1013; American Chemical Society: Washington, US, 2009; pp 174–190.
- (8) Perret, B.; Schartel, B.; Stöß, K.; Ciesielski, M.; Diederichs, J.; Döring, M.; Krämer, J.; Altstädt, V. Novel DOPO-based flame retardants in high-performance carbon fibre epoxy composites for aviation. *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 1081–1089.
- (9) Perret, B.; Schartel, B.; Stöß, K.; Ciesielski, M.; Diederichs, J.; Döring, M.; Krämer, J.; Altstädt, V. A New Halogen-Free Flame Retardant Based on 9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide for Epoxy Resins and their Carbon Fiber Composites for the Automotive and Aviation Industries. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 14–30.
- (10) Zang, L.; Wagner, S.; Ciesielski, M.; Müller, P.; Döring, M. Novel star-shaped and hyperbranched phosphorus-containing flame retardants in epoxy resins. *Polym. Adv. Technol.* **2011**, *22*, 1182–1191.
- (11) Brown, J. R.; Fawell, P. D.; Mathys, Z. Fire-hazard assessment of extended-chain polyethylene and aramid composites by *Cone* calorimetry. *Fire and Materials* **1994**, *18*, 167–172.
- (12) Eibl, S. Potential for the formation of respirable fibers in carbon fiber reinforced plastic materials after combustion. *Fire and Materials* **2017**, *41*, 808–816.

- (13) Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Mortaigne, B.; Cordellier, G. Comparative study of the fire behaviour of glass-fibre reinforced unsaturated polyesters using a *Cone* calorimeter. *Poly. & Poly. Comp.* **1998**, 6, 535–539.
- (14) Levchik, S. V.; Camino, G.; Costa, L.; Luda, M. P. Mechanistic study of thermal behaviour and combustion performance of carbon fiber - epoxy resin composites fire retarded with a phosphorus-based curing system. *Polymer Degradation and Stability* **1996**, 54, 317–322.
- (15) Hume, J. Assessing the fire performance characteristics of GRP composites. *Proceedings of the International Conference on Materials and Design Against Fire, London, UK, 1992*, 11–15.
- (16) Müller, P. *Mehrfunktionelle phosphorhaltige Flammenschutzmittel für Epoxidharze*; Dissertation, Uni Heidelberg: Heidelberg, 2013.
- (17) Toldy, A.; Szolnoki, B.; Marosi, G. Flame retardancy of fibre-reinforced epoxy resin composites for aerospace applications. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, 96, 371–376.
- (18) Eibl, S.; Reiner, D.; Lehnert, M. Gefährdung durch lungengängige Faserfragmente nach dem Abbrand Kohlenstofffaser verstärkter Kunststoffe. *Gefahrstoffe - Reinhaltung der Luft* **2014**, 74, 285–286.
- (19) Eibl, S.; Scholz, N. Besondere Gefährdung beim Abbrand von Carbon-Kunststoffen: Freilandversuch bestätigt umfangreiche Faserfreisetzung bei Bränden. *Deutsche Feuerwehrzeitung BRANDSchutz* **2014**, 423–427.
- (20) AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. *Handbuch Faserverbundkunststoffe: Grundlagen, Verarbeitung, Anwendungen*, 3rd ed.; Vieweg + Teubner | GWV Fachverlage GmbH: Wiesbaden, 2010.
- (21) *Epoxy resins. Chemistry and Technology*; May, C. A., Ed., 2nd ed.; Marcel Dekker: New York, USA, 1988.
- (22) Hexcel Corporation. HexFlow® RTM6 Product Data Sheet. https://www.hexcel.com/user_area/content_media/raw/RTM6_DataSheetPDF.pdf (accessed July 19, 2019).
- (23) Moosburger-Will, J.; Greisel, M.; Sause, M. G. R.; Horny, R.; Horn, S. Influence of partial cross-linking degree on basic physical properties of RTM6 epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 52, 4338–4346.
- (24) Ehrenstein, G. W. *Faserverbund-Kunststoffe: Werkstoffe - Verarbeitung - Eigenschaften*; Carl Hanser Verlag: München, 2006.
- (25) World Health Organization (WHO). Hazard prevention and control in the work environment: Airborne dust: WHO/SDE/OEH/99.14. http://www.who.int/occupational_health/publications/en/oehairbornedust3.pdf (accessed December 18, 2017).
- (26) AVK – Industrievereinigung Verstärkte Kunststoffe e.V. *Handbuch Faserverbundkunststoffe/Composites*, 4th ed.; Springer Vieweg: Wiesbaden, 2014.

- (27) Ermanni P. A. Die kombinierte Nasswickel- und Prepregbauweise - Ein Verfahren zur wirtschaftlichen Herstellung von CFK-Flugzeugrumpfstrukturen. Dissertation, ETH Zürich, Zürich, 1990.
- (28) Höhne, G.; Hemminger, W. F.; Flammersheim, H.-J. *Differential Scanning Calorimetry*, 2nd ed.; Springer Verlag: Berlin, 2003.
- (29) Menard, K. *Dynamic Mechanical Analysis: A Practical Introduction*, 2nd ed.; CRC Press: New York, USA, 2008.
- (30) Mahale, S.; Rajamani, D.; Revathi, A.; Prakash, M. R.; Srihari, S.; Rao, R. M. V. G. K. Hot-Wet Property Characterisation of a High-Temperature Cured Glass-Epoxy Composite in Immersion Environment. *Journal of Reinforced Plastics and Composites* **2016**, 23, 1883–1892.
- (31) Revathi, A.; Murugan, M. S.; Srihari, S.; Jagannathan, N.; Manjunatha, C. M. Effect of Hot-Wet Conditioning on the Mechanical and Thermal Properties of IM7/ 8552 Carbon Fiber Composite. *Indian Journal of Advances in Chemical Science* **2014**, 2, 84–88.
- (32) DIN EN 2564: Luft- und Raumfahrt - Kohlenstoffaserverstärkte Kunststoffe - Unidirektionale Laminate - Bestimmung der scheinbaren interlaminaren Scherfestigkeit, 1997 (EN 2563).
- (33) *International plastics flammability handbook: Principles, regulations, testing and approval*; Troitzsch, J., Ed., 2nd ed.; Hanser Fachbuch: München, 1990.
- (34) Levchik, S. V.; Weil, E. D. Thermal decomposition, combustion and flame-retardancy of epoxy resins?: A review of the recent literature. *Polym. Int.* **2004**, 53, 1901–1929.
- (35) van Krevelen, D. W. New developments in the field of flame-resistant fibres. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1972**, 22, 133–157.
- (36) van Krevelen, D. W. Some basic aspects of flame resistance of polymeric materials. *Polymer* **1975**, 16, 615–620.
- (37) Klinkowski, C.; Burk, B.; Bärmann, F.; Döring, M. Moderne Flammenschutzmittel für Kunststoffe. *Chemie in unserer Zeit* **2015**, 49, 96–105.
- (38) *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulations, Testing, and Approval*; Troitzsch, J., Ed., 3rd ed.; Carl Hanser Verlag: München, 2004.
- (39) IEC/DIN EN 60695-11-10: Prüfungen zur Beurteilung der Brandgefahr - Teil 11-10: Prüfflammen - Prüfverfahren mit 50-W-Prüfflamme horizontal und vertikal, 2004 (EN 60695-11-10:1999 + A1:2003).
- (40) *Fire Tests - Reaktion to Fire - Rate of Heat Release from Building Products*. ISO/TC 92/SC 1 N 177, ISO/DP 5660, 1987.
- (41) Hübschmann, H.-J. *Handbook of GC-MS: Fundamentals and Applications*, 3rd ed.; John Wiley & Sons: New Jersey, USA, 2015.
- (42) Laurenzi, S.; Marchetti, M. Advanced Composite Materials by Resin Transfer Molding for Aerospace Applications. In *Composites and Their Properties*; Hu, N., Ed.; InTech: Rijeka, Kroatien, 2012; pp 197–226.

- (43) Lefevre, D.; Comas-Cardona, S.; Binétruy, C.; Krawczak, P. Modelling the flow of particle-filled resin through a fibrous preform in liquid composite molding technologies. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2007**, *38*, 2154–2163.
- (44) Thostenson, E. T.; Ren, Z.; Chou, T.-W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology* **2001**, *61*, 1899–1912.
- (45) Fiedler, B.; Gojny, F. H.; Wichmann, M. H.G.; Nolte, M. C.M.; Schulte, K. Fundamental aspects of nano-reinforced composites. *Composites Science and Technology* **2006**, *66*, 3115–3125.
- (46) Döring, M.; Ciesielski, M.; Heinzmann, C. Synergistic Flame Retardant Mixtures in Epoxy Resins. In *Fire and polymers VI: New advances in flame retardant chemistry and science*; Morgan, A. B., Wilkie, C. A., Nelson, G. L., Eds.; ACS Symposium Series 1118; American Chemical Society: Washington DC, US, 2012; pp 295–309.
- (47) Pawlowski, K. H.; Scharrel, B.; Fichera, M. A.; Jäger, C. Flame retardancy mechanisms of bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in combination with zinc borate in bisphenol A polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Thermochimica Acta* **2010**, *498*, 92–99.
- (48) Pearce, E. M.; Weil, E. D.; Barinov, V. Y. Fire Smart Polymers. In *Fire and Polymers: Materials and Solutions for Hazard Prevention*; Nelson, G. L., Wilkie, C. A., Eds. 797; American Chemical Society: US, 2001; 97-48.
- (49) Brauman, S. K. Phosphorus fire retardance in polymers. I- General mode of action. II- Retardant-polymer substrate interactions. *Journal of Fire Retardant Chemistry* **1977**, *4*, 18–58.
- (50) Pawlowski, K. H.; Scharrel, B. Flame retardancy mechanisms of triphenyl phosphate, resorcinol bis(diphenyl phosphate) and bisphenol A bis(diphenyl phosphate) in polycarbonate/acrylonitrile–butadiene–styrene blends. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1404–1414.
- (51) Scharrel, B.; Kunze, R.; Neubert, D. Red phosphorus-controlled decomposition for fire retardant PA 66. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *83*, 2060–2071.
- (52) *Flame retardant polymer nanocomposites*; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A., Eds.; John Wiley & Sons: New Jersey, USA, 2007.
- (53) Lewin, M.; Weil, E. D. Mechanisms and modes of action in flame retardancy of polymers. In *Fire Retardant Materials*; Horrocks, A., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, 2001; pp 31–68.
- (54) Bourbigot, S.; Le Bras, M.; Duquesne, S.; Rochery, M. Recent Advances for Intumescent Polymers. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 499–511.
- (55) Kunze, R.; Scharrel, B.; Bartholmai, M.; Neubert, D.; Schriever, R. TG-MS and TG-FTIR applied for an unambiguous thermal analysis of intumescent coatings. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2002**, *70*, 897–909.

-
- (56) *Fire Retardant Materials*; Horrocks, A., Ed.; Woodhead Publishing Limited: Cambridge, England, 2001.
- (57) *Fire retardancy of polymeric materials*; Grand, A. F.; Wilkie, C. A., Eds.; CRC Press LLC: New York, USA, 2000.
- (58) Levchik, S. V.; Levchik, G. F.; Balabanovich, A. I.; Weil, E. D.; Klatt, M. Phosphorus oxynitride: a thermally stable fire retardant additive for polyamide 6 and poly(butylene terephthalate). *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, *264*, 48–55.
- (59) Braun, U.; Scharrel, B. Effect of Red Phosphorus and Melamine Polyphosphate on the Fire Behavior of HIPS. *Journal of Fire Sciences* **2016**, *23*, 5–30.
- (60) Hastie, J. W. Mass spectrometric studies of flame inhibition: Analysis of antimony trihalides in flames. *Combustion and Flame* **1973**, *21*, 49–54.
- (61) Hastie, J. W. Molecular basis of flame inhibition. *Journal of Research* **1973**, *77*, 733–754.
- (62) Laoutid, F.; Bonnaud, L.; Alexandre, M.; Lopez-Cuesta, J.-M.; Dubois, P. New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *63*, 100–125.
- (63) Gan, J. Phosphorus-containing compounds useful for making halogen-free, ignition-resistant polymers, EP1753772B1, 2005.
- (64) Seong Neyon Kim, H. S. J., Su Chan Kim, Woo Hyuk Choi, Boo Gyu Lim. Organic phosphorus flame retardant and manufacturing method thereof, KR101084507B1, 2009.
- (65) Lin, C. H.; Cai, S. X.; Lin, C. H. Flame-retardant epoxy resins with high glass-transition temperatures. II. Using a novel hexafunctional curing agent: 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene 10-yl-tris(4-aminophenyl) methane. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5971–5986.
- (66) Artner, J.; Ciesielski, M.; Walter, O.; Döring, M.; Perez, R. M.; Sandler, J. K. W.; Altstädt, V.; Scharrel, B. A Novel DOPO-Based Diamine as Hardener and Flame Retardant for Epoxy Resin Systems. *Macromol. Mater. Eng.* **2008**, *293*, 503–514.
- (67) Chen, T.; Chen, X.; Wang, M.; Hou, P.; Jie, C.; Li, J.; Xu, Y.; Zeng, B.; Dai, L. A novel halogen-free co-curing agent with linear multi-aromatic rigid structure as flame-retardant modifier in epoxy resin. *Polym Adv Technol* **2018**, *29*, 603–611.
- (68) Yu, B.; Lo, S. M.; Hu, Y. Synthesis, Structure-Property Relationships of DOPO-Phosphonamides and their Flame Retardant Application. *KEM* **2016**, *707*, 102–113.
- (69) Liu, Y. L. Flame-retardant epoxy resins from novel phosphorus-containing novolac. *Polymer* **2001**, *42*, 3445–3454.

- (70) Xiao, L.; Sun, D.-c.; Niu, T.-l.; Yao, Y.-w. Syntheses of Two Domo-Based Reactive Additives as Flame Retardants and Co-Curing Agents for Epoxy Resins. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements* **2014**, *189*, 1564–1571.
- (71) Wirasaputra, A.; Yao, X.; Zhu, Y.; Liu, S.; Yuan, Y.; Zhao, J.; Fu, Y. Flame-Retarded Epoxy Resins with a Curing Agent of DOPO-Triazine Based Anhydride. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 982–991.
- (72) *Fire and Polymers V: Materials and Concepts for Fire Retardancy*; Wilkie, C. A.; Morgan, A. B.; Nelson, G. L., Eds.; ACS Symposium Series 1013; American Chemical Society: Washington, US, 2009.
- (73) Fenimore, C. P.; Jones, G. W. Phosphorus in the Burnt Gas from Fuel-rich Hydrogen-Oxygen Flames. *Combustion and Flame* **1964**, *8*, 133–137.
- (74) Jayaweera, T. M.; Melius, C. F.; Pitz, W. J.; Westbrook, C. K.; Korobeinichev, O. P.; Shvartsberg, V. M.; Shmakov, A. G.; Rybitskaya, I. V.; Curran, H. J. Flame inhibition by phosphorus-containing compounds over a range of equivalence ratios. *Combustion and Flame* **2005**, *140*, 103–115.
- (75) Green, J. Mechanisms for Flame Retardancy and Smoke suppression -A Review. *Journal of Fire Sciences* **1996**, *14*, 426–442.
- (76) Scharrel, B. Phosphorus-based Flame Retardancy Mechanisms-Old Hat or a Starting Point for Future Development? *Materials (Basel, Switzerland)* **2010**, *3*, 4710–4745.
- (77) Döring, M. *Comparison of phosphorous-containing flame retardants in epoxy resins*; Stamford, US, 2007.
- (78) Schäfer, A. *Gasphasenaktive phosphacyclische Flammenschutzmittel und deren Wirkmechanismen*; Dissertation, Uni Heidelberg: Heidelberg, 2008.
- (79) Ciesielski, M.; Altstädt, V.; Diederichs, J.; Krämer, R.; Scharrel, B.; Perret, B. *Novel phosphorus-based flame-retardants for epoxy resins and their carbon fibre reinforced composites in automotive and aviation industry*; Budapest, Ungarn, 2010.
- (80) Wermter, H.; Futterer, T.; Vogt, R.; Doering, M.; Ciesielski, M. Duromer, production method, use and compositions, WO2014124933A2, 2014.
- (81) Schmidt, C.; Ciesielski, M.; Greiner, L.; Döring, M. Novel organophosphorus flame retardants and their synergistic application in novolac epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *158*, 190–201.
- (82) Hayashi, K.; Satou, Y.; Nakamura, T. Phosphorus-atom-containing oligomer composition, curable resin composition, cured product thereof, and printed circuit board, US9056990B2, 2012.
- (83) Wang, J.; Ma, C.; Wang, P.; Qiu, S.; Cai, W.; Hu, Y. Ultra-low phosphorus loading to achieve the superior flame retardancy of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2018**, *149*, 119–128.
- (84) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Yang, H.; Xing, W.; Lu, H. Synthesis and characterization of a DOPO-substituted organophosphorus oligomer and its application in flame retardant epoxy resins. *Progress in Organic Coatings* **2011**, *71*, 72–82.

-
- (85) Allen, C. W. The Use of Phosphazenes as Fire Resistant Materials. *Journal of Fire Sciences* **1993**, *11*, 320–328.
- (86) Lim, J. C.; Lee, J. H.; Kwon, I. H. Flame retardant thermoplastic resin composition, US6630524B1, 2000.
- (87) Dao, D. Q.; Rogaume, T.; Luche, J.; Richard, F.; Bustamante Valencia, L.; Ruban, S. Thermal degradation of epoxy resin/carbon fiber composites: Influence of carbon fiber fraction on the fire reaction properties and on the gaseous species release. *Fire Mater.* **2016**, *40*, 27–47.
- (88) Fateh, T.; Zhang, J.; Delichatsios, M.; Rogaume, T. Experimental investigation and numerical modelling of the fire performance for epoxy resin carbon fibre composites of variable thicknesses. *Fire Mater.* **2017**, *41*, 307–322.
- (89) Scudamore, M. J. Fire performance studies on glass-reinforced plastic laminates. *Fire and Materials* **1994**, *18*, 313–325.
- (90) Gibson, A. G.; Hume, J. Fire performance of composite panels for large marine structures. *Plastics, Rubbers & Composites Processing and Applications* **1995**, *23*, 175–183.
- (91) Eibl, S. *Flame Retarding Effects by Various Orientated Fibers in Carbon fiber reinforced plastic materials*; Manchester, UK, 2017.
- (92) Eibl, S. Influence of carbon fibre orientation on reaction-to-fire properties of polymer matrix composites. *Fire Mater.* **2012**, *36*, 309–324.
- (93) Becker, C. M.; Dick, T. A.; Wypych, F.; Schrekker, H. S.; Amico, S. C. Synergetic effect of LDH and glass fiber on the properties of two- and three-component epoxy composites. *Polymer Testing* **2012**, *31*, 741–747.
- (94) Seibert, J. F. *Composite Fibre-Hazards, Report 90-EIOO178MGA*; Texas, US, 1990.
- (95) Hertzberg, T. Dangers relating to fires in carbon-fibre based composite material. *Fire Mater.* **2005**, *29*, 231–248.
- (96) Holt, P. F.; Horne, M. Dust from Carbon Fibre. *Environmental Research* **1978**, *17*, 276–283.
- (97) Jones, H. D.; Jones, T. R.; Lyle, W. H. Carbon fiber results of a survey of process workers and their environment. *The Annals of Occupational Hygiene* **1982**, *26*, 861–867.
- (98) Flemming, M.; Roth, S.; Zeigmann, G. *Faserverbundbauweisen - Fasern und Matrices*; Springer Verlag: Berlin, Heidelberg, 1995.
- (99) Petreus, O.; Popescu, F. N.; Cascaval, C. N. Action of some organophosphonic compounds on a diglycidyl ether-bisphenol-A epoxy resin. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1994**, *222*, 13–23.
- (100) Weil, E. D.; Zhu, W.; Patel, N.; Mukhopadhyay, S. M. A systems approach to flame retardancy and comments on modes of action. *Polymer Degradation and Stability*, **1996**, 125–136.

- (101) Rose, N.; Le Bras, M.; Bourbigot, S.; Delobel, R. Thermal oxidative degradation of epoxy resins: evaluation of their heat resistance using invariant kinetic parameters. *Polymer Degradation and Stability* **1994**, *45*, 387–397.
- (102) Rose, N.; Le Bras, M.; Delobel, R.; Costes, B.; Henry, Y. Thermal oxidative degradation of an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **1993**, *42*, 307–316.
- (103) Scharrel, B.; Hull, T. R. Development of fire-retarded materials—Interpretation of *Cone* calorimeter data. *Fire Mater.* **2007**, *31*, 327–354.
- (104) *Non-halogenated flame retardant handbook*; Morgan, A. B.; Wilkie, C. A., Eds.; Scrivener Publishing LLC: Massachusetts, USA, 2014.
- (105) Chen, L.; Wang, Y.-Z. A review on flame retardant technology in China. Part I: development of flame retardants. *Polym. Adv. Technol.* **2010**, *21*, 1-26.
- (106) Wu, G. M.; Scharrel, B.; Yu, D.; Kleemeier, M.; Hartwig, A. Synergistic fire retardancy in layered-silicate nanocomposite combined with low-melting phenylsiloxane glass. *Journal of Fire Sciences* **2012**, *30*, 69–87.
- (107) Agrawal, S.; Narula, A. K. Synthesis and characterization of phosphorus- and silicon-containing flame-retardant curing agents and a study of their effect on thermal properties of epoxy resins. *J Coat Technol Res* **2014**, *11*, 631–637.
- (108) Hamciuc, C.; Serbezeanu, D.; Carja, I.-D.; Vlad-Bubulac, T.; Musteata, V.-E.; Forrat Pérez, V.; Guillem López, C.; López Buendia, A. M. Effect of DOPO units and of polydimethylsiloxane segments on the properties of epoxy resins. *J Mater Sci* **2013**, *48*, 8520–8529.
- (109) Zhang, K.; Shen, M.-M.; Wu, K.; Liu, H.-F.; Zhang, Y. Comparative study on flame retardancy and thermal degradation of phosphorus- and silicon-containing epoxy resin composites. *J Polym Res* **2011**, *18*, 2061–2070.
- (110) Song, S.; Ma, J.; Cao, K.; Chang, G.; Huang, Y.; Yang, J. Synthesis of a novel dicyclic silicon-/phosphorus hybrid and its performance on flame retardancy of epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *99*, 43–52.
- (111) Li, Z.; Yang, R. Study of the synergistic effect of polyhedral oligomeric octadiphenylsulfonylsilsesquioxane and 9,10-dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide on flame-retarded epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* **2014**, *109*, 233–239.
- (112) Zhang, W.; Li, X.; Fan, H.; Yang, R. Study on mechanism of phosphorus–silicon synergistic flame retardancy on epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* **2012**, *97*, 2241–2248.
- (113) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H. Thermal degradation behaviors of epoxy resin/POSS hybrids and phosphorus-silicon synergism of flame retardancy. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 693–705.

- (114) Grund, S.; Kempe, P.; Baumann, G.; Seifert, A.; Spange, S. Zwillingspolymerisation: Ein Weg zur Synthese von Nanokompositen. *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 636–640.
- (115) Spange, S.; Kempe, P.; Seifert, A.; Auer, A. A.; Ecorchard, P.; Lang, H.; Falke, M.; Hietschold, M.; Pohlers, A.; Hoyer, W. *et al.* Nanokomposite mit 0.5 bis 3 nm großen Strukturdomänen durch Polymerisation von Silicium-Spiroverbindungen. *Angewandte Chemie* **2009**, *121*, 8403–8408.
- (116) Seifert, A.; Spange, S. Aus eins mach zwei: die Zwillingspolymerisation. *Nachrichten aus der Chemie* **2013**, *61*, 1028–1032.
- (117) Zhang, W.; Li, X.; Yang, R. Novel flame retardancy effects of DOPO-POSS on epoxy resins. *Polymer Degradation and Stability* **2011**, *96*, 2167–2173.
- (118) Schartel, B.; Perret, B.; Dittrich, B.; Ciesielski, M.; Krämer, J.; Müller, P.; Altstädt, V.; Zang, L.; Döring, M. Flame Retardancy of Polymers: The Role of Specific Reactions in the Condensed Phase. *Macromol. Mater. Eng.* **2016**, *301*, 9–35.
- (119) Minegishi, S.; Komatsu, S.; Kameyama, A.; Nishikubo, T. Novel synthesis of polyphosphonates by the polyaddition of bis(epoxide) with diaryl phosphonates. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 959–965.
- (120) Hamciuc, C.; Vlad-Bubulac, T.; Serbezeanu, D.; Carja, I.-D.; Hamciuc, E.; Lisa, G.; Pérez, V. F. Environmentally friendly fire-resistant epoxy resins based on a new oligophosphonate with high flame retardant efficiency. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 22764–22776.
- (121) Müller, P.; Bykov, Y.; Döring, M. New star-shaped phosphorus-containing flame retardants based on acrylates for epoxy resins. *Polym. Adv. Technol.* **2013**, *24*, 834–840.
- (122) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H.; Lv, P.; Jie, G. Flame retardancy and thermal degradation mechanism of epoxy resin composites based on a DOPO substituted organophosphorus oligomer. *Polymer* **2010**, *51*, 2435–2445.
- (123) Ye, X.; Wang, Y.; Zhao, Z.; Yan, H. A novel hyperbranched poly(phosphorodiamidate) with high expansion degree and carbonization efficiency used for improving flame retardancy of APP/PP composites. *Polymer Degradation and Stability* **2017**, *142*, 29–41.
- (124) El Gouri, M.; El Bachiri, A.; Hegazi, S. E.; Rafik, M.; El Harfi, A. Thermal degradation of a reactive flame retardant based on cyclotriphosphazene and its blend with DGEBA epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **2009**, *94*, 2101–2106.
- (125) Zhang, Y.; Yu, B.; Wang, B.; Liew, K. M.; Song, L.; Wang, C.; Hu, Y. Highly Effective P–P Synergy of a Novel DOPO-Based Flame Retardant for Epoxy Resin. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 1245–1255.
- (126) Wang, X.; Hu, Y.; Song, L.; Xing, W.; Lu, H. Thermal degradation mechanism of flame retarded epoxy resins with a DOPO-substituted organophosphorus oligomer by TG-FTIR and DP-MS. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2011**, *92*, 164–170.

-
- (127) Schmiedl, C. D. Atomeffiziente Phosphorylierung von Alkoholen. Master-Thesis, TU Darmstadt, Darmstadt, 2016.
- (128) Chvertkina, L. V.; Khoklov, P. S.; Mironov, V. F. Phosphorus derivatives of salicylic acid. *Russian Chemical Reviews* **1992**, *61*, 1009–1021.
- (129) Young, R., W. A Re-examination of the Reaction Between Phosphorus Trichloride and Salicylic Acid. *Journal of the American Chemical Society* **1952**, *74*, 1672–1673.
- (130) Ceram Polymerik Pty Ltd. Ceramifying Polymer Brochure. www.cerampolymerik.com/downloads/cp-brochure-2006-03.pdf (accessed March 4, 2019).
- (131) Alexander, G.; Cheng, Y.-B.; Burford, R. P.; Mansouri, J.; Wood, C.; Barber, K. W.; Rodrigo, P. D. D.; Ivanov, I. Cable and article design for fire performance, US7304245B2, 2004.
- (132) Alexander, G.; Cheng, Y.-B.; Burford, R. P.; Shanks, R.; Mansouri, J.; Barber, K. W.; Rodrigo, P. D. D.; Preston, C. Ceramifying composition for fire protection, US8409479B2, 2005.
- (133) Alexander, G.; Cheng, Y.-B.; Burford, R. P.; Shanks, R.; Mansouri, J.; Hodzic, A.; Wood, C.; Genovese, A.; Barber, K. W.; Rodrigo, P. D. D. Fire-resistant silicone polymer compositions, US7652090B2, 2003.
- (134) Zhu J. L.; Chen G. J.; Jow J.; Su, K. C. H.; Wei P.; Wang C. Intumescent, halogen-free, silicon-phosphorus-nitrogen based polymeric flame retardant, US9175223, 2015.
- (135) Xie, L.; Yang, X.; Pan, D.; Cao, Y.; Cao, M.; Lin, G.; Guan, Z.; Guo, Y.; Zhang, L.; Yang, Z. Synthesis and Anti-HIV Activity of a Series of 6-Modified 2',3'-Dideoxyguanosine and 2',3'-Didehydro-2',3'-dideoxyguanosine Analogs. *Chin. J. Chem.* **2013**, *31*, 1207–1218.
- (136) Spahn, P. Kolloidale Kristalle aus monodispersen Silika-Polymer Hybridpartikeln. Dissertation, TU Darmstadt, Darmstadt, 2008.
- (137) Graf, C.; van Blaaderen, A. Metallodielectric Colloidal Core–Shell Particles for Photonic Applications. *Langmuir* **2002**, *18*, 524–534.
- (138) Schuster, T. J.; Eibl, S.; Gudladt, H.-J. Influence of carbon nanotubes on thermal response and reaction to fire properties of carbon fibre-reinforced plastic material. *Journal of Composite Materials* **2017**, *52*, 567–579.

Datum:

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt und noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Lara Greiner

Datum:

Erklärung der Übereinstimmung

Ich erkläre hiermit, dass die elektronische Version der Doktorarbeit mit der schriftlichen Version übereinstimmt. Die elektronische Version liegt dem Prüfungssekretariat vor.

Lara Greiner